

Synthese und Reaktivität von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen und ihre Verwendung als Katalysatoren in Borylierungsreaktionen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Sabrina Imke Kalläne

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Thomas Braun
 2. Prof. Dr. Christian Limberg

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Februar 2015

Das Glück deines Lebens hängt von der Beschaffenheit deiner Gedanken ab

(Marc Aurel)

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder in Form von Posterbeiträgen vorgestellt.

Publikationen:

1. M. Teltewskoi, S. I. Kalläne, T. Braun, R. Herrmann, „*Synthesis of Rhodium(I) Boryl Complexes: Catalytic N-H Activation of Anilines and Ammonia*“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 33, 5762-5768.
2. S. I. Kalläne, T. Braun, B. Braun, S. Mebs, „*Versatile reactivity of a rhodium(I) boryl complex towards ketones and imines*“, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6786-6801.
3. S. I. Kalläne, T. Braun, „*Catalytic Borylation of SCF₃ Arenes by Rhodium(I) Boryl Complexes: Regioselective C-H Activation at the ortho Position*“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9311-9315; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9465-9469.
4. S. I. Kalläne, M. Teltewskoi, T. Braun, B. Braun, „*C-H and C-F Bond Activations at a Rhodium(I) Boryl Complex: Reaction Steps for the Catalytic Borylation of Fluorinated Aromatics*“, *Organometallics*, eingereicht.

Tagungsbeiträge:

- | | |
|----------------|---|
| September 2011 | ISHHC XV (Berlin)
Poster: „ <i>Catalytic C-F and N-H Bond Borylation with a Rhodium(I) Boryl Complex</i> “ |
| Februar 2012 | 8. Koordinationschemie-Tagung (Dortmund)
Poster: „ <i>Synthesis and Reactivity of Rhodium(I) Boryl Complexes</i> “ |
| September 2012 | UniCat SAB Meeting (Berlin)
Poster: „ <i>Catalytic Methods for the Synthesis of Non-Natural Amino Acids and Analogues</i> “ |
| September 2013 | GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013 (Darmstadt)
Poster: „ <i>Reactivity of Rhodium(I) Boryl Complexes</i> “ |
| Juli 2014 | Anglo German Inorganic Chemistry 2014, 9 th International Conference on Inorganic Chemistry (Edinburgh)
Poster: „ <i>Synthesis and Reactivity of Rhodium(I) Boryl Complexes</i> “ |
| Oktober 2014 | Niedersächsisches Katalyse Symposium 2014 (Göttingen)
Poster: „ <i>Catalytic Borylation Reactions at a Highly Reactive Rhodium(I) Boryl Complex</i> “ |

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 KENNTNISSTAND	1
1.1.1 Eigenschaften von Borylliganden	1
1.1.2 Synthese von Borylkomplexen	3
1.1.3 Synthese und Struktur von Rhodiumboryl-Komplexen	6
1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen	14
1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen	28
1.1.5.1 Hydroborierung	28
1.1.5.2 Diborierung	30
1.1.5.3 C–H-Borylierung	31
1.1.6 Synthese und Verwendung von Organoboronsäureestern	39
1.2 ZIELSTELLUNG	43
2. ERGEBNISSE & DISKUSSION	45
2.1 SYNTHESE VON RHODIUM(I)-BORYL-KOMPLEXEN	45
2.1.1 Neue Syntheserouten zur Darstellung von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33)	45
2.1.1.1 Kenntnisstand zur Darstellung von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen	45
2.1.1.2 Darstellung von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) ausgehend von [Rh(Me)(PEt ₃) ₃] (47)	46
2.1.2 Darstellung und Charakterisierung neuer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe	48
2.1.2.1 Kenntnisstand zu den Eigenschaften unterschiedlicher Borylgruppen	48
2.1.2.2 Darstellung von [Rh(Bcat)(PEt ₃) ₃] (52)	51
2.1.2.3 Darstellung von [Rh(BO ₂ C ₅ H ₁₀)(PEt ₃) ₃] (53) und [Rh(BO ₂ C ₇ H ₁₄)(PEt ₃) ₃] (54)	54
2.1.2.4 Untersuchungen zur Darstellung weiterer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe	56
2.1.3 Vergleich der Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe mit der von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) in C–F- und C–H-Aktivierungsreaktionen	61
2.1.3.1 Literaturbekannte C–F-Aktivierungsreaktionen von perfluorierten Aromaten sowie C–H-Aktivierungsreaktionen von hochfluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen	61
2.1.3.2 Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe gegenüber Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol	64
2.1.3.3 Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe gegenüber Benzol	68
2.1.4 Fazit zu der Darstellung und des Reaktivitätsvergleiches der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe	69
2.2 C–H-AKTIVIERUNG	71
2.2.1 Kenntnisstand zu C–H-Aktivierungsreaktionen im Kontext von Borylierungsreaktionen ..	71
2.2.2 C–H-Aktivierung von fluorierten Aromaten	71

2.2.2.1 Konkurrenzreaktionen und literaturbekannte C–H-Aktivierungen von fluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen.....	72
2.2.2.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber partiell fluorierten Aromaten und Reaktivität der entstehenden C–H-Aktivierungsprodukte.....	74
2.2.2.3 Katalytische C–H-Borylierungsreaktionen von partiell fluorierten Aromaten mit [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) und [Rh(H)(PEt ₃) ₃] (40)	89
2.2.2.4 Exkurs: [Rh(H)(PEt ₃) ₃] (40) als Katalysator in der C–F-Borylierungsreaktion von Pentafluorpyridin und der C–H-Borylierungsreaktion von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin	94
2.2.3 C–H-Aktivierung von Heteroaromaten	97
2.2.3.1 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Thiophen und katalytische C–H-Borylierungsreaktion von Thiophen	98
2.2.3.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Benzothiophen.....	100
2.2.4 <i>Ortho</i> -C–H-Aktivierung von aromatischen SCX ₃ -Verbindungen.....	105
2.2.4.1 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) und [Rh(BO ₂ C ₅ H ₁₀)(PEt ₃) ₃] (53) gegenüber aromatischen SCX ₃ -Verbindungen.....	106
2.2.4.2 Katalytische <i>ortho</i> -C–H-Borylierungsreaktion von aromatischen SCX ₃ -Verbindungen mit [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33)	111
2.2.4.4 Mechanistische Betrachtung zu der <i>ortho</i> -dirigierten C–H-Borylierungsreaktion von SCX ₃ -haltigen Aromaten mit [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33)	116
2.2.4.4 Umsetzungen von 2-Bpin-C ₆ H ₄ SCF ₃ als vielseitiger Synthesebaustein.....	119
2.2.5 Exkurs: Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber aromatischen SF _x -Verbindungen	120
2.2.6 Fazit zu den C–H-Aktivierungen von (hetero)aromatischen Verbindungen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen	124
2.3 N–H-AKTIVIERUNG.....	129
2.3.1 N–H-Aktivierung von Anilin.....	130
2.3.1.1 Kenntnisstand zu N–H-Aktivierungsreaktionen von Anilin im Kontext von Borylierungsreaktionen	130
2.3.1.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) und [Rh(BO ₂ C ₅ H ₁₀)(PEt ₃) ₃] (53) gegenüber Anilin und katalytische N–H-Borylierung von Anilin	131
2.3.2 N–H-Aktivierung von Pyrrol.....	135
2.3.2.1 Kenntnisstand zu N–H-Aktivierungsreaktionen von Pyrrol im Kontext von Borylierungsreaktionen	135
2.3.2.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Pyrrol.....	136
2.3.3 Fazit zu den N-H-Aktivierungen von Aminen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen	137
2.4 INSERTIONSREAKTIONEN	139
2.4.1 Aktivierung von C=O-Bindungen	140
2.4.1.1 Kenntnisstand zur Diborierung von C=O-Bindungen	140
2.4.1.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Ketonen	141
2.4.2 Aktivierung von C=N-Bindungen	154

2.4.2.1 Kenntnisstand zur Diborierung von C=N-Bindungen	154
2.4.2.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Ketiminen	157
2.4.2.3 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Aldiminen	167
2.4.3 Reaktivität der Insertionsprodukte	171
2.4.4 Aktivierung von weiteren C=X-Bindungen (X = C, O, N, S)	176
2.4.4.1 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber <i>trans</i> -Stilben	177
2.4.4.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Phenylisocyanat	182
2.4.4.3 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber CO ₂	188
2.4.4.4 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber CS ₂	196
2.4.4.5 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt ₃) ₃] (33) gegenüber Tetramethylthioharnstoff	205
2.4.5 Fazit zu den Insertionsreaktionen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen	209
3. ZUSAMMENFASSUNG	213
4. EXPERIMENTELLER TEIL	225
4.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN	225
4.1.1 Instrumentelle Analytik	225
4.1.2 Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien	227
4.2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN	228
4.2.1 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.1 SYNTHESE VON RHODIUM(I)-BORYL-KOMPLEXEN" beschriebenen Reaktionen	228
4.2.2 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.2 C–H-AKTIVIERUNG" beschriebenen Reaktionen	238
4.2.3 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.3 N–H-AKTIVIERUNG" beschriebenen Reaktionen	278
4.2.4 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.4 INSERTIONSREAKTIONEN" beschriebenen Reaktionen	280
5. LITERATURVERZEICHNIS	305
6. ANHANG	323
6.1 ABKÜRZUNGEN	323
6.2 KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN UND MESSPARAMETER	326
6.3 ERKLÄRUNG ÜBER DIE EINGESETZTEN HILFSMITTEL	333

1. EINLEITUNG

1.1 KENNTNISSTAND

Seit einigen Jahrzehnten besteht ein großes experimentelles und theoretisches Interesse an Boryl-Komplexen. Dieses gilt ihrer Synthese und Isolierung, ihrer Charakterisierung und Strukturaufklärung sowie ihrer vielfältigen und außergewöhnlichen Reaktivität. Besondere Beachtung wird Übergangsmetallboryl-Komplexen auf Grund ihrer potentiellen katalytischen Eigenschaften zuteil: Boryl-Komplexe gelten als Schlüsselintermediate in Borylierungsreaktionen und katalysieren als solche die Bildung einer neuen Bor-Element-Bindung. Dies stellt u. a. einen Syntheseweg zur Darstellung von Organoborverbindungen dar, die wiederum eine weit verbreitete und vielseitige Anwendung in der Synthesechemie, z. B. in C–C-Bindungsbildungsreaktionen wie der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion, besitzen.

In den folgenden Kapiteln wird auf die Eigenschaften von Borylliganden, auf die Synthesemethoden zur Darstellung von Boryl-Komplexen und im Speziellen auf die Synthese und Struktur von Rhodiumboryl-Komplexen sowie anschließend exemplarisch auf die Reaktivität von Boryl-Komplexen eingegangen. Es folgen Kapitel über katalytische Borylierungsreaktionen und die Verwendung der u. a. auf diesem Wege darstellbaren Organoboronsäureester.

1.1.1 Eigenschaften von Borylliganden

Borylliganden der allgemeinen Struktur $BX_2^{[1]}$ besitzen ein dreifach koordiniertes, trigonal-planares Boratom mit drei sp^2 -hybridisierten sowie einem leeren p-Orbital. Auf Grund der im Vergleich zu Kohlenstoff relativ geringen Elektronegativität von Bor liegen diese Orbitale energetisch höher. Das leere p-Orbital bewirkt den elektrophilen sowie den Lewis-aciden Charakter des Boratoms. Letzterer ermöglicht eine Addukt-Bildung mit einer Lewis-Base. Borylliganden weisen ferner eine hohe Oxophilie auf.^[1]

Bei der Bindung zwischen dem Metall und dem sp^2 -hybridisierten Boratom in Übergangsmetallboryl-Komplexen handelt es sich um eine kovalente Zwei-Elektronen-zwei-Zentren-Bindung. In fast allen Borylkomplexen liegt eine terminale Koordination des Liganden vor, nur in wenigen Spezialfällen konnte auf Grund von zusätzlichen dativen Wechselwirkungen eine verbrückende Koordination beobachtet werden.^[2,3] Die Möglichkeit zur Interaktion des Lewis-aciden Borylliganden mit anderen Liganden in der Metallkoordinationssphäre wie

1. Einleitung

Hydriden führt dazu, dass solche Verbindungen als Borylhydrido- oder als σ -Boran-Komplexe beschrieben werden können. Die Beobachtung von kurzen B \cdots H-Abständen und kleinen H-M-B-Winkeln gilt als Indikator für eine B-H-Wechselwirkung.

In Übergangsmetallboryl-Komplexen existieren zum einen eine starke σ -Hinbindung (von einem sp^2 -Orbital des Liganden zu einem d-Orbital des Metalls) und zum anderen eine π -Rückbindung (von einem d-Orbital des Metalls zu dem leeren p-Orbital des Boratoms) (Abb. 1).^[4] Auf Grund des π -Anteils an der Bindungen wurde die anionische BX_2 -Gruppe als komplexstabilisiertes "Pseudocarben" bezeichnet.^[5,6] Über die Stärke der π -Rückbindung wurde in der Literatur viel diskutiert.^[4,7-14] Die heute gängige Annahme ist, dass ihr Bindungsanteil relativ gering ist. Dies gilt im Besonderen für Borylliganden der Form BX_2 , deren Substituent X Sauerstoffatome oder andere π -Donor-Substituenten sind. In einem solchen Fall liegt bereits eine π -Wechselwirkung zwischen dem Boratom und den Sauerstoffatomen vor ("kompetitives π -Bindungsmodell"). Die Substituenten der Borylliganden beeinflussen den p-Anteil an der Hybridisierung und somit die Stärke der σ -Donor-Fähigkeit und somit wiederum die Länge der Metall-Bor-Bindung.

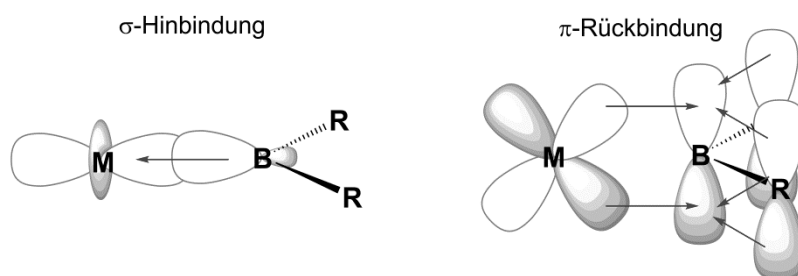


Abb. 1: σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaft einer Borylgruppe.

Dass die π -Rückbindung schwach ist, konnte experimentell u. a. anhand einer geringen Rotationsbarriere des Catecholoboryl (Bcat; cat = 1,2-O₂-C₆H₄)-liganden bestätigt werden.^[15] Theoretische Berechnungen deuten darauf hin, dass selbst bei schwachen π -Donor-Substituenten wie Hydriden oder Arylgruppen der π -Rückbindungsanteil an der Metall-Bor-Bindung maximal 20 % beträgt.^[11,16] Dies wird damit begründet, dass das Akzeptor-Orbital des Boratoms energetisch zu hoch liegt, um mit dem gefüllten, potentiell für eine π -Bindung zur Verfügung stehenden Metallorbital in Wechselwirkung zu stehen.^[11] Anzumerken ist jedoch, dass – während frühe Übergangsmetall-Komplexe (Nb, Ta, W, Mn, Fe) Metall-Bor-Bindungen aufweisen, die länger als die Summe der Kovalenzradien sind – diese in späten Übergangsmetall-Komplexen (Os, Co, Rh, Ir, Pt) vermutlich auf Grund der π -Komponente kürzer sind.^[17] Generell ist das Ausmaß einer π -Rückbindung von dem Metall

zum Borylliganden zusätzlich zu dem Einfluss der Substituenten am Bor auch von den übrigen Liganden am Zentralatom abhängig, die alle mit dem elektrophilen Boratom um die Elektronen des Zentralmetallatoms konkurrieren.

Der Einfluss des π -Bindungsbeitrags auf die Stabilität des Komplexes ist nicht gänzlich geklärt.^[4,18] Studien weisen jedoch darauf hin, dass die Metall-Bor-Bindung thermodynamisch relativ stabil ist: Für die Iridium-Bor-Bindung in dem Komplex $[\text{Ir}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ konnte eine Bindungsdissoziationsenergie von 66 kcal/mol ermittelt werden, die über der für die Iridium-Kohlenstoff-Bindung (35 kcal/mol) des analogen Methyl-Komplexes liegt.^[7] Rechnungen besagen weiterhin, dass für die Übergangsmetalle Cobalt, Rhodium und Iridium die M–B-Bindungen thermodynamisch stabiler als die M–CH₃- und die M–H-Bindungen sind.^[19]

Auf Grund ihres starken σ -Donor-Charakters und der geringen Elektronegativität besitzen Borylliganden einen der stärksten *trans*-Einflüsse, was wiederum mit einer Schwächung und Aufweitung der Bindung zwischen dem Metall und dem *trans* zur Borylgruppe stehenden Liganden einhergeht. Experimentell konnte dies unter anderem anhand der IR-Schwingungsfrequenz von *trans*-ständigen CO-Liganden,^[15,18,20–23] der Bindungslänge der *trans*-Liganden aus Einkristallstrukturanalysen^[24] sowie der Position der Borylgruppe bzw. der Geometrie der Boryl-Komplexe bewiesen werden.^[2,17,18,25–34] Borylliganden nehmen beispielsweise in sechsfach koordinierten Tris(boryl)-Komplexen eine faciale Anordnung^[26,32,33,35,36] und in Platin(II)-Bis(boryl)-Komplexen eine *cis*-Konfiguration ein^[35–38].

Während das Boratom in Borylgruppen grundsätzlich elektrophil agiert, liefern einige Studien Hinweise auf einen nukleophilen Charakter.^[1] Dazu zählt beispielsweise die Existenz von Lithiumborylverbindungen^[39–41] und die Reaktion eines Kupferboryl-Komplexes mit CO₂, die zur Insertion und zur Bildung einer Cu–O–C(O)–B-Einheit führt.^[42–44] Somit bindet die Boryleinheit an das partiell positiv geladene Kohlenstoffatom des Kohlenstoffdioxids. Bei einem elektrophilen Verhalten der Borylgruppe würde die Bildung einer Cu–C(O)–O–B-Einheit erwartet werden.

1.1.2 Synthese von Borylkomplexen

Zwischen 1963 und 1970 wurde von Nöth und Schmid erstmals von der Synthese von Boryl-Komplexen berichtet.^[45–48] Die publizierten Ergebnisse werden heute jedoch angezweifelt.^[15] Erst Mitte der 90iger Jahre mit der Postulierung von Rhodiumboryl-Komplexen als

1. Einleitung

Intermediate in der katalytischen Hydroborierung^[49] sowie mit der ersten kristallographischen Charakterisierung von Iridiumboryl-Komplexen^[50,51] wuchs das Interesse an Übergangsmetallboryl-Komplexen. Der Wunsch, hinsichtlich eines fundamentalen Verständnisses sowie einer Optimierung des Katalysatorssystems in Borylierungsreaktionen die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Metallboryl-Komplexe bzw. der Borylgruppe sowie deren Einfluss auf die Katalyse zu verstehen, führte zu intensiven Forschungsanstrengungen. Mittlerweile gelang mit vielen Übergangsmetallen der 4. bis 11. Gruppe (Ti, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt und Cu) eine Darstellung der entsprechenden Boryl-Komplexe, über deren Syntheseweg und Struktur in verschiedenen Reviews ausführlich berichtet wird.^[2,3,17,18,27,52]

Die Darstellung von Boryl-Komplexen erfolgt in den meisten Fällen entweder über eine Salzeliminierungsreaktion oder über eine oxidative Additions- bzw. σ -Bindungsmetathese-reaktion. Bei der Salzeliminierungsreaktion wird ein nukleophiler anionischer Metallvorläufer mit einem Halogenboran umgesetzt, wobei ein Salz sowie ein Boryl- oder in wenigen Fällen ein Borylen-Komplex gebildet wird (Abb. 2a). Diese Methode kommt vorwiegend bei den Metallen der 5. bis 8. Gruppe zum Einsatz und kann ebenfalls für die Synthese von Bis(boryl)-Komplexen ausgehend von zweifach negativ geladenen Metallvorläufern und für die Synthese von Diboran(4)yl-Komplexen verwendet werden. Die Triebkraft der Salzbildung wird ferner bei der Umsetzung von kationischen Borylen-Komplexen mit Halogeniden (Abb. 2b) oder der Reaktion von Halogenido-Komplexen mit einem Borylanion (Abb. 2c) genutzt.

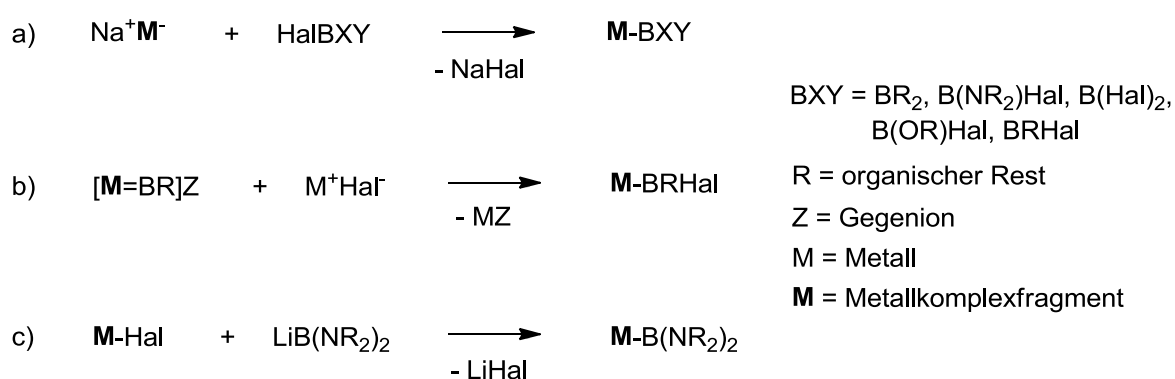


Abb. 2: Darstellung von Boryl-Komplexen über eine Salzeliminierungsreaktion.

Bei der oxidativen Addition wird ein Diboran(4)¹ ($\text{X}_2\text{B-BX}_2$), ein Hydridoboran² (H-BX_2), ein Halogenboran (Hal-BX_2), ein Silaboran ($\text{R}_3\text{Si-BX}_2$) oder ein Stanaboran ($\text{R}_3\text{Sn-BX}_2$) an

¹ Im Folgenden als Diboran bezeichnet. Dies sei jedoch nicht mit dem Diboran B_2H_6 zu verwechseln. In der Literatur auch als Diboron bezeichnet.

einem niedervalenten, elektronenreichen Übergangsmetallkomplex addiert, so dass zwei neue Metall-Element-Bindungen ausgebildet werden. Der Metallvorläufer muss dazu koordinativ ungesättigt sein, wobei eine freie Koordinationsstelle bereits vorhanden sein (Abb. 3, Bsp. I), durch Ligandendissoziation (z. B. von einem Phosphan- oder Alkenliganden) erzeugt werden (Bsp. II) oder durch thermische (Bsp. III) oder photochemische Erzeugung (Bsp. IV) einer aktiven Spezies nach Freisetzung von beispielsweise H_2 oder CO erreicht werden kann. In einigen Fällen wird eine anschließende reduktive Eliminierung beobachtet (Bsp. V). Dies ist beispielsweise auch bei der Umsetzung eines Osmium(II)-Phenyl-Komplexes mit Boran, die die Bildung eines Osmium(II)-Boryl-Komplexes sowie von Benzol zu Folge hat, der Fall.^[53]

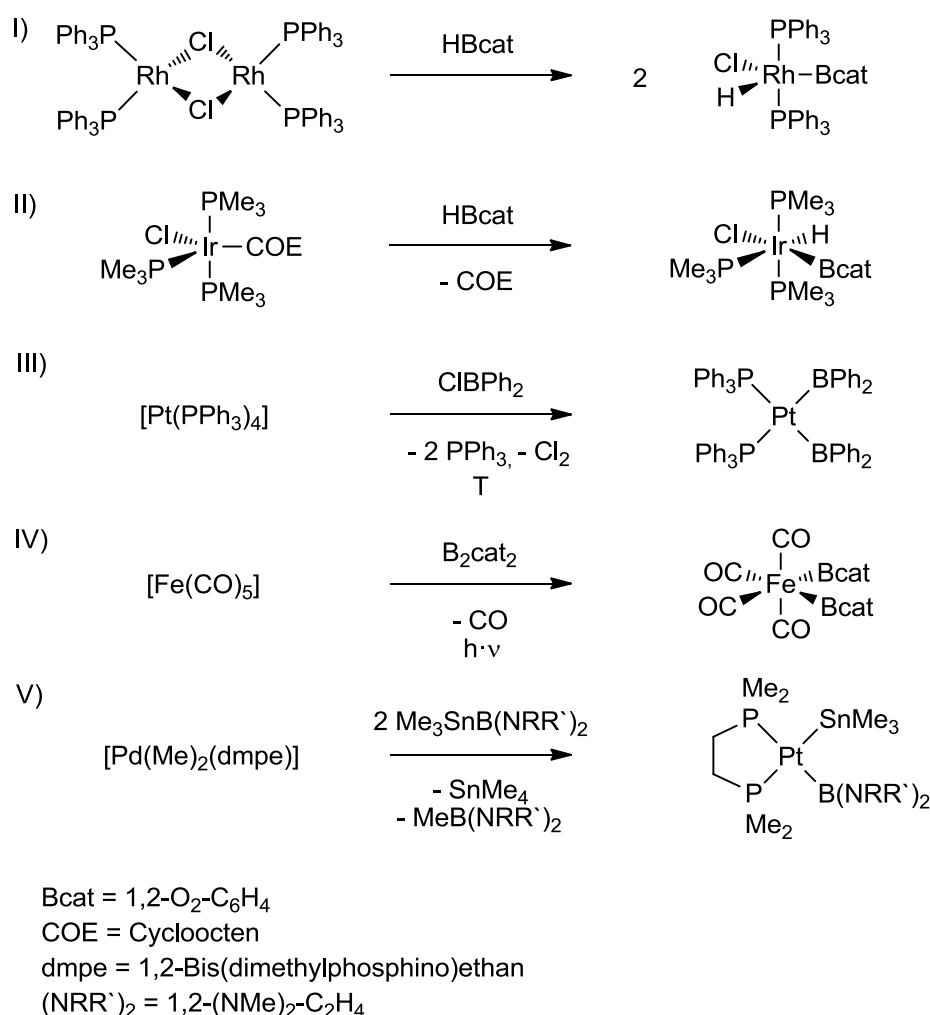


Abb. 3: Beispiele für die Darstellung von Boryl-Komplexen mittels oxidativer Addition.^[9,50,54–56]

Grundsätzlich kann nicht immer geklärt werden, ob die Reaktion nach einem "oxidative Addition-reduktive Eliminierungs"-Mechanismus abläuft oder ob eine σ -Bindungsmetathese

² Im Folgenden als Boran bezeichnet.

1. Einleitung

bzw. eine σ -Komplex-assistierte Metathese^[57] stattfindet. Für die Spaltung der B–B-Bindung in Diboranen an Alkoxy-Komplexen unter Bildung von Boryl-Komplexen sowie einer neuen thermodynamisch stabilen O–B-Bindung wird ein σ -Bindungsmetathese-Reaktionsweg vorgeschlagen.^[42,58,59] Bei der Darstellung des Iridium-Komplexes $[\text{Ir}(\text{BF}_2)_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ausgehend von $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ werden formal jeweils zwei B–B-Bindungen des Diborans B_2F_4 gespalten, wobei vermutlich erst eine oxidative Addition und anschließend eine Metathesereaktion eintritt.^[36] Die Umsetzung von Metallvorläuferkomplexen mit Diboranen oder Boranen als Synthesestrategie für Boryl-Komplexe findet sich besonders häufig bei den Übergangsmetallen Rhodium, Iridium und Platin, was bereits auf die Relevanz eines solchen Reaktionsschrittes in metallkatalysierten Hydro- und Diborierungsreaktionen hindeutet.

Hinsichtlich der Borylliganden fällt auf, dass viele Übergangsmetallboryl-Komplexe eine $\text{B}(\text{OR})_2$ -Gruppe tragen. Darunter wiederum sind die Catecholoborylgruppe und ihre Derivate am häufigsten vorzufinden. Die Verwendung von Verbindungen der Form XBcat ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Bcat}$) als Borylgruppenlieferant führte zu zahlreichen Publikationen über stabile und kristallographisch charakterisierte Boryl-Komplexe.^[2,18,27] Daneben existieren viele Beispiele für Metall-Pinacolatoboryl (Bpin ; $\text{pin} = \text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$)-Komplexe. Die stabilen Diaminoborylliganden finden sich in der Literatur selten und auch BR_2 - sowie $\text{B}(\text{Hal})_2$ -Liganden mit organischen Resten bzw. Halogeniden sind rar.^[2,3,17,18,27,52] Die Labilität von Bor-Halogen-Bindungen, die die Verwendung von Halogenidoborylliganden zur weiteren Funktionalisierung attraktiv macht, sorgt gleichzeitig für Schwierigkeiten bei der Darstellung der entsprechenden Komplexe.^[28] Generell scheinen Borylliganden mit cyclischen Substituenten geeigneter zu sein als acyclische Systeme, was ebenfalls im Falle der Dialkoxoborylliganden an der Präferenz zu mit vicinalen Diolen substituierten Borylgruppen zum Ausdruck kommt.

1.1.3 Synthese und Struktur von Rhodiumboryl-Komplexen

Als Metall der 9. Gruppe kommt Rhodium wie Iridium sehr selten in der Natur vor, findet aber eine breite Anwendung, unter anderem als Legierungen, als Katalysator in industriellen Prozessen wie der Hydrierung, der Hydroformylierung oder dem Monsanto-Prozess sowie bei der Abgasreinigung.^[60] In der Komplexchemie finden sich Rhodium-Verbindungen mit einer Oxidationsstufe von +VI bis -I, wobei die häufigste +III ist. Bei katalytischen Reaktionen mit Rhodium-Komplexen wie dem Wilkinson-Katalysator wird ein Mechanismus mit dem

Oxidationsstufenwechsel von +I/+III postuliert. Hierbei spielt die Eigenschaft von vierfach-koordinierten quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexen, unter oxidativer Addition eines Substrats zu sechsfach-koordinierten oktaedrischen Rhodium(III)-Komplexen, die wiederum relativ leicht reaktiv eliminieren, zu reagieren, eine entscheidende Rolle.^[60]

Nach der Entdeckung der katalytischen Eigenschaften von Rhodium-Komplexen in Hydroborierungsreaktionen im Jahre 1985^[49] stand die gezielte Darstellung von Rhodiumboryl-Komplexen^[28] (Abb. 4 und Abb. 5) im Vordergrund der Forschung. Bei der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ mit HBcat kommt es zwar zur Bildung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**)^[49,54,61], jedoch führt die Freisetzung von Phosphan sowie die Anwesenheit von HBcat zu einer Reihe weiterer Reaktionen. Durch Verwendung des Dimers $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$ gelang die selektive Darstellung des Borylhydrido-Komplexes **3**, der mit weiterem HBcat unter H_2 -Eliminierung zu dem Bis(boryl)-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**)^[30,54,62–64] reagiert. Der Komplex **5** kann ebenfalls unter Verwendung von B_2cat_2 ausgehend von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ oder $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$ synthetisiert werden. Im Festkörper besitzt die Verbindung eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur mit einer Borylgruppe in apikaler Position, welche für 16 VE-Komplexe mit zwei starken σ -Donor-Liganden günstiger als die trigonal-bipyramidale Geometrie ist.^[63] Über diese Syntheserouten gelang außerdem mit anderen Diboranen die Darstellung weiterer Bis(boryl)-Komplexe (**5**, **7**, **8**, Abb. 4).^[30] Die Zugabe des Diboran-Derivates $\text{B}_2(\text{cat}^*)_2$, das am aromatischen System der Catecholato-Einheit substituiert ist, zu dem Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**) führt in Folge von σ -Bindungsmetatheseprozessen u. a. zur Bildung von Bis(boryl)-Komplexen mit zwei verschiedenen Borylgruppen.^[62] Wird **5** mit den monodentaten Phosphanen PEt_3 , PMe_3 oder PMe_2Ph umgesetzt, können die Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2]$ (**4**)^[63] bzw. *cis-mer*- $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PR}_3)_3]$ (**9**, $\text{R} = \text{Me}$; **12**, $\text{R}_3 = \text{Me}_2\text{Ph}$) erhalten werden.^[30] Ein zu **4** und **5** analoger fünffach-koordinierter Komplex mit nur zwei PMe_3 -Liganden konnte auf Grund des geringen sterischen Anspruchs nicht dargestellt werden. Die Synthese der oktaedrischen Komplexe *cis-mer*- $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}_2(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_3]$ (**9**, $(\text{OR})_2 = \text{cat}$ oder cat^* ; **10**, $(\text{OR})_2 = \text{tart} = R,R\text{-1,2-O}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})$; **11**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) kann ebenfalls ausgehend von $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$ und Diboran erfolgen.^[30]

Im Gegensatz zur unselektiven Reaktion monomerer PPh_3 -haltiger Komplexe mit HBcat ist eine selektive Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**, Abb. 4)^[65,66] und $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{Cl})(\text{H})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**2**)^[67] ausgehend von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und HBcat bzw. HBpin bei 140 °C möglich. Die Struktur der Komplexe **1** und **2** weisen im Festkörper eine Geometrie

1. Einleitung

zwischen einer trigonal-pyramidalen und einer quadratisch-planaren Anordnung auf. Sie

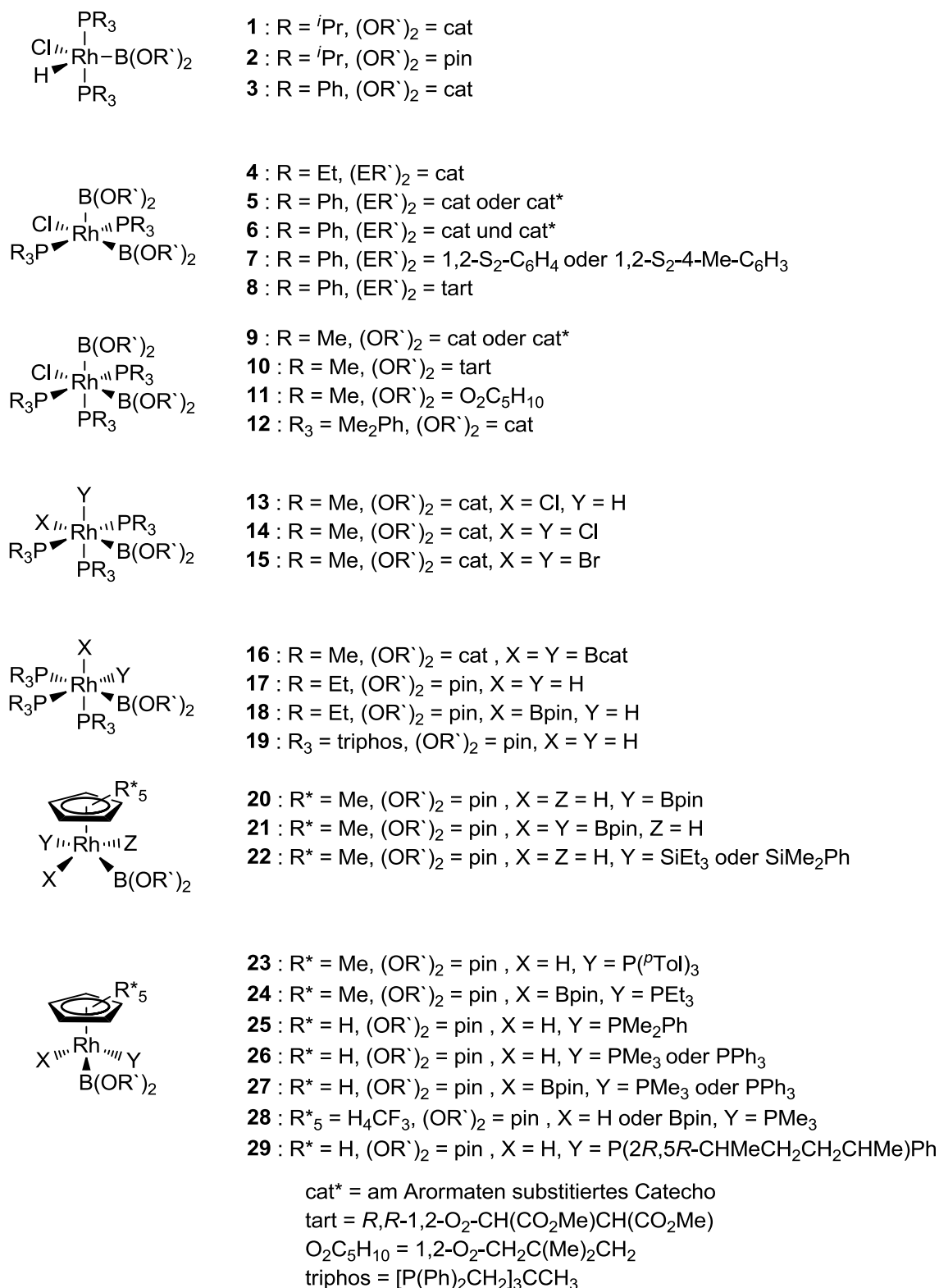


Abb. 4: Teil 1 der Übersicht über literaturbekannte Rhodiumboryl-Komplexe (1^[65,66], 2^[67], 3^[49,54,61], 4^[30], 5^[30,54,62-64], 6^[62], 7^[30], 8^[30,62], 9^[30], 10^[30], 11^[30], 12^[30], 13^[66], 14^[68], 15^[68], 16^[32], 17^[69,70], 18^[69], 19^[71], 20^[72-74], 21^[72], 22^[74], 23^[72], 24^[72], 25^[75], 26^[76], 27^[76], 28^[76], 29^[75]).

unterscheiden sich in der Orientierung der Borylgruppe zu der Ebene, die durch die Atome Chlor, Rhodium und Bor aufgespannt wird. Dies kann auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Gemeinsam ist den Strukturen, dass anhand der Atompositionen von einer schwachen $B \cdots H$ -Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Während bei $[Rh(Bpin)(Cl)(H)(P^iPr_3)_2]$ (**2**) eine Wechselwirkung zwischen dem Bpin-Liganden und dem Hydrid über das formal leere $BO_2-\pi^*$ -Orbital postuliert wird, könnte bei $[Rh(Bcat)(Cl)(H)(P^iPr_3)_2]$ (**1**) das σ^* -Orbital der B–O-Bindungen populiert werden.^[12,28,77,78] Weiterhin wurde von Marder *et al.* die Synthese der Boryl-Komplexe *cis-mer*- $[Rh(Bcat)(Hal)_2(PMe_3)_3]$ (**14**, Hal = Cl; **15**, Hal = Br) durch Addition von Halogenboranen an $[Rh(Cl)(PMe_3)_3]$ beschrieben.^[68] Im Falle des Dibromido-Komplexes mit einem Überschuss an Bromboran folgt dieser Addition eine Halogenid-Umverteilung. Die Strukturen von **14** und **15** im Festkörper weisen auf Grund des *trans*-Einflusses der Borylgruppen jeweils zwei unterschiedlich lange Metall-Halogen-Bindungen auf.

Nachdem eine katalytische Aktivität von Rhodium-Komplexen mit Cyclopentadienyl (Cp)-liganden in C–H-Borylierungsreaktionen von Alkanen beobachtet worden war,^[73] beschäftigten sich Hartwig und Hall mit der Darstellung derartiger Boryl-Komplexe als potentielle Intermediate. Die Reaktion des Komplexes $[Cp^*Rh(\eta^4-C_6Me_6)]$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) mit HBpin unter Bestrahlung führt zur Dissoziation von Hexamethylbenzol und liefert den Komplex *trans*- $[Cp^*Rh(Bpin)_2(H)_2]$ (**20**, Abb. 4)^[72–74], bei welchem das Rhodiumatom formal in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Mit HBpin im Überschuss und unter Druck bildet sich aus dem Komplex **20** der Tris(boryl)-Komplex $[Cp^*Rh(Bpin)_3(H)]$ (**21**)^[72]. Für beide Verbindungen konnte die Oxidationsstufe des Metalls sowie die Anbindungsart der Liganden nicht gänzlich geklärt werden. Strukturelle und theoretische Untersuchungen weisen auf eine partielle $B \cdots H$ -Bindung hin. Damit im Einklang steht die Tatsache, dass eine Erwärmung in Anwesenheit von Phosphanen vorwiegend zur reduktiven Eliminierung von HBpin und damit u. a. zur Generierung der Komplexe $[Cp^*Rh(Bpin)(H)(P^pTol_3)]$ (**23**)^[72,74] und $[Cp^*Rh(Bpin)_2(PEt_3)]$ (**24**)^[72] führt, die im Festkörper eine Pianostuhl-Geometrie besitzen. Weiterhin gelang durch eine Umsetzung von Dihydridobis(silyl)-Komplexen mit HBpin unter thermischen oder photochemischen Bedingungen die Synthese der Borylsilyl-Komplexe *trans*- $[Cp^*Rh(Bpin)(H)_2(SiR_3)]$ (**22**, $R_3 = Et_3$ oder Me_2Ph , Abb. 4).^[74] Auch bei diesen Verbindungen wird auf der Basis kristallographischer Daten, theoretischer Rechnungen und der Reaktivität eine B–H-Wechselwirkung diskutiert. In den Jahren 2005 bis 2008 folgten die Synthesen von weiteren phosphanhaltigen Cyclopentadienyl-Komplexen der allgemeinen Form $[(C_5R^*_5)Rh(Bpin)(X)(PR_3)]$ (**25** - **29**; X = H oder Bpin)^[72,75,76], die im

1. Einleitung

Fälle der Verbindungen **26** - **29** über eine oxidative Addition von HBpin oder B₂pin₂ nach der photoinduzierten Dissoziation eines Ethenliganden erfolgen. Ebenfalls durch Bestrahlung in Gegenwart von HBpin kann ausgehend von einem Trihydrido-Komplex der Komplex [Rh(Bpin)(H)₂(triphos)] (**19**, triphos = [P(Ph)₂CH₂]₃CCH₃)^[71] generiert werden.

Des Weiteren sind Rhodium-Komplexe mit verbrückenden Borylliganden bekannt. Das Vorliegen des binuklearen, gemischtvalenten Komplexes [(dippe)Rh(μ-H)₂(μ-Bcat)Rh(H)(dippe)] (**36**, dippe = ⁱPr₂PCH₂CH₂PⁱPr₂, Abb. 5), der sich bei der Reaktion von [Rh(μ-H)(dippe)]₂ mit HBcat bildet, konnte kristallographisch bestätigt werden.^[79] Die Wechselwirkung zwischen dem Rhodiumatom in der Oxidationsstufe +I und der Bcat-Gruppe lässt sich als Lewis-Base-Lewis-Säure-Interaktion beschreiben, bei der das gefüllte d_z²-Orbital des Rhodiums als Donor und das formal leere p-Orbital des Bors als Akzeptor fungiert. Weitere Rhodium(III)-Boryl-Komplexe dieser Art^[52,80] sowie ein Rhodium(III)-(Imino)boryldibromido-Komplex^[81] werden in der Literatur postuliert.

Boryl-Komplexe von niedervalenten, elektronenreichen, späten Übergangsmetallen sind von besonderem Interesse, da angenommen wird, dass sie zu einer oxidativen Addition oder einer anderen Art der Aktivierung eines Substrats befähigt sind und somit potentielle Überträger der Borylgruppe auf ebendiese Substrate darstellen. Zwar waren im Jahre 1997, als Marder *et al.* der erste strukturelle Nachweis für einen Rhodium(I)-Boryl-Komplex gelang,^[32] in der Literatur bereits die zwei Rhodium(I)-Boryl-Komplexe [Rh(BBr₂)(PPh₃)₃] (**30**, Abb. 5)^[47] und [Rh(Bcat)(dppe)₂] (**31**, dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)^[30] postuliert, doch in beiden Fällen gibt es auf Grund unzureichender Charakterisierung und der ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten

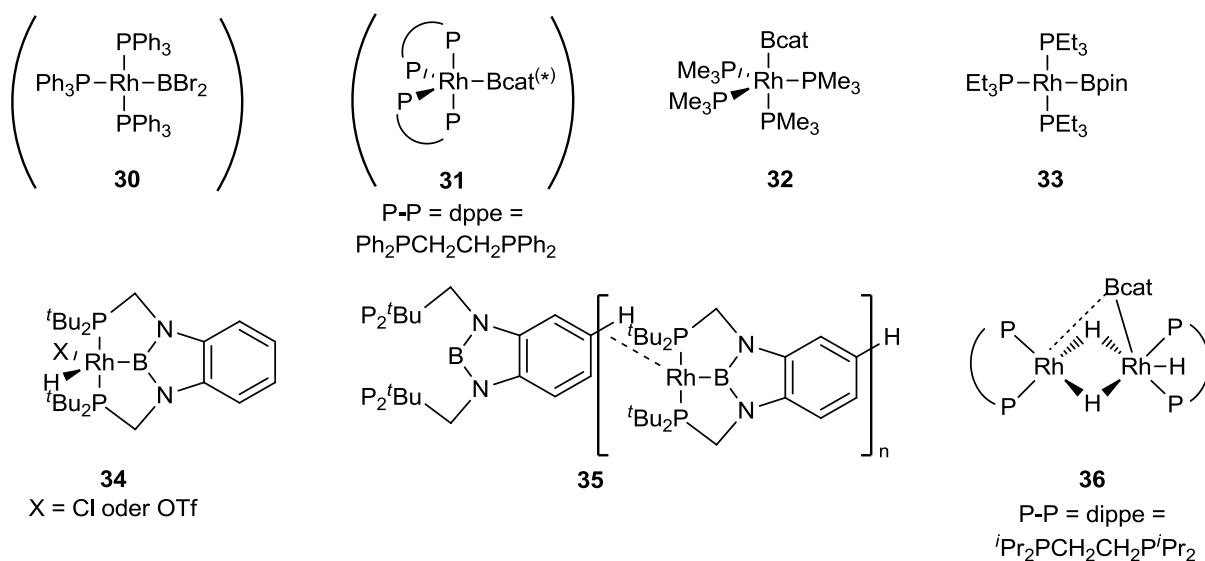


Abb. 5: Teil 2 der Übersicht über literaturbekannte Rhodiumboryl-Komplexe (**30**^[47], **31**^[30], **32**^[32], **33**^[69], **34**^[82], **35**^[82], **36**^[79]) (Die Komplexe, an deren Existenz Zweifel bestehen, sind in Klammern gesetzt).

Bedenken an ihrer Existenz in dieser Form. Der von Marder beschriebene Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PMe}_3)_4]$ (**32**) konnte durch die Umsetzung des entsprechenden Methyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4]$ (**37**) mit B_2cat_2 synthetisiert werden (Abb. 6). Diese Reaktion verläuft vermutlich nach einer Dissoziation eines Phosphanliganden über eine oxidative Addition der B–B-Bindung an das Zentralatom und über eine reduktive Eliminierung von MeBcat mit anschließender Phosphankoordination. Dass eine M–Bcat-Bindung thermodynamisch stabiler als eine M–CH₃-Bindung ist, wurde bereits beispielhaft für einen Iridium-Komplex ermittelt (s. Kapitel "1.1.1 Eigenschaften von Borylliganden").^[7] Schlussendlich stellt die Bildung der starken C–B-Bindung in MeBcat ebenfalls eine thermodynamische Triebkraft dar.

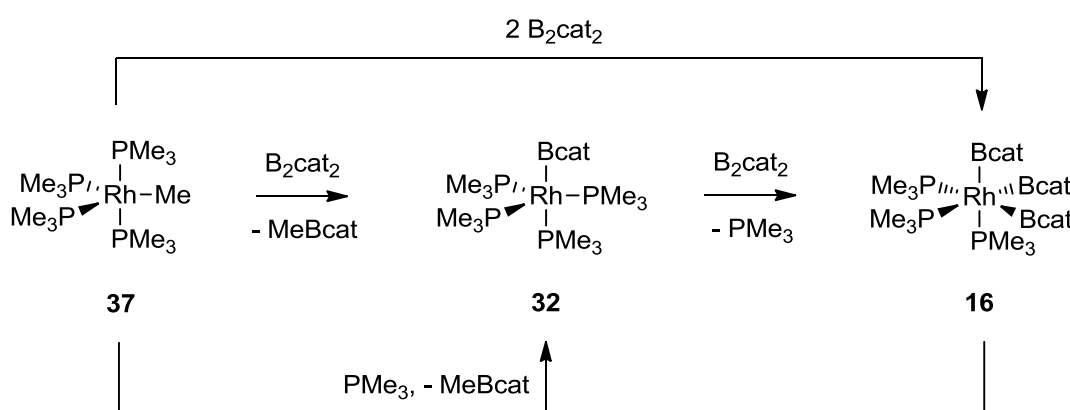


Abb. 6: Darstellung des ersten 18 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PMe}_3)_4]$ (**32**) sowie dessen Reaktion mit B_2cat_2 .^[32]

Der 18 VE-Komplex **32** zeigt in Lösung ein fluktuierendes Verhalten und besitzt im Festkörper eine trigonal-bipyramidale Geometrie, bei der der Borylligand die apikale Position besetzt, welche starke σ -Donoren bevorzugt einnehmen, während π -Akzeptoren eine äquatoriale Position präferieren. Die Verkürzung der Rh–Bcat-Bindung auf Werte unterhalb der Summe der Kovalenzradien in der Festkörperstruktur, was tendenziell nur für M–B-Bindungen in späten Übergangsmetall-Komplexen beobachtet wird,^[17,18] wird in der Literatur jedoch als Folge der π -Akzeptor-Eigenschaft bezeichnet. Mit weiterem B_2cat_2 reagiert der Rhodium(I)-Komplex unter Phosphanfreisetzung zu *fac*- $[\text{Rh}(\text{Bcat})_3(\text{PMe}_3)_3]$ (**16**), welcher der erste kristallographisch charakterisierte Rhodiumtris(boryl)-Komplex ist.^[32] Auch hier weist die Anordnung der Liganden auf den *trans*-Einfluss der Borylgruppe hin. Die Reversibilität der Addition der zweiten B–B-Bindung konnte anhand der Reaktion von **16** mit $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4]$ (**37**) in Gegenwart von freiem Phosphan demonstriert werden, da auf diese Weise zwei Äquivalente des Monoboryl-Komplexes **32** erhalten werden (Abb. 6).^[32] Obwohl berichtet wird, dass die Reaktivität der Komplexe **32** und **16** gegenüber organischen

1. Einleitung

Substraten Gegenstand weiterer Forschung ist, folgte keine Publikation über ihre Anwendung in stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen. Nachteilig bei dem Komplexsystem **32** ist vermutlich, dass zur Aktivierung von Substraten zunächst eine Phosphandissoziation³ notwendig und dass für katalytische Anwendung mit Diboran die Bildung des Tris(boryl)-Komplexes **16** hinderlich ist. Erfolgsversprechender könnte die Verwendung eines 16 VE-Komplexes sein.

Im eigenen Arbeitskreis gelang im Jahre 2010 die Synthese des ersten hochreaktiven 16 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplexes. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) kann ausgehend von $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**) oder $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**) in einer Umsetzung mit B_2pin_2 dargestellt werden (Abb. 7).^[69,83] Die Triebkraft bei der ersten Syntheseroute ausgehend von dem Phenoxido-Komplex **38** ist die hohe Oxophilie des Boratoms, die zur Ausbildung einer neuen stabilen B–O-Bindung (BDE = 536 kJ/mol, Bindungsenergie: 540 kJ/mol)^[60,84,85] und somit zu der Entstehung des Boronsäureesters PhOBpin führt. Problematisch ist, dass dieser jedoch nicht abgetrennt werden kann. Ausgehend von dem Fluorido-Komplex **39** konnte dieses

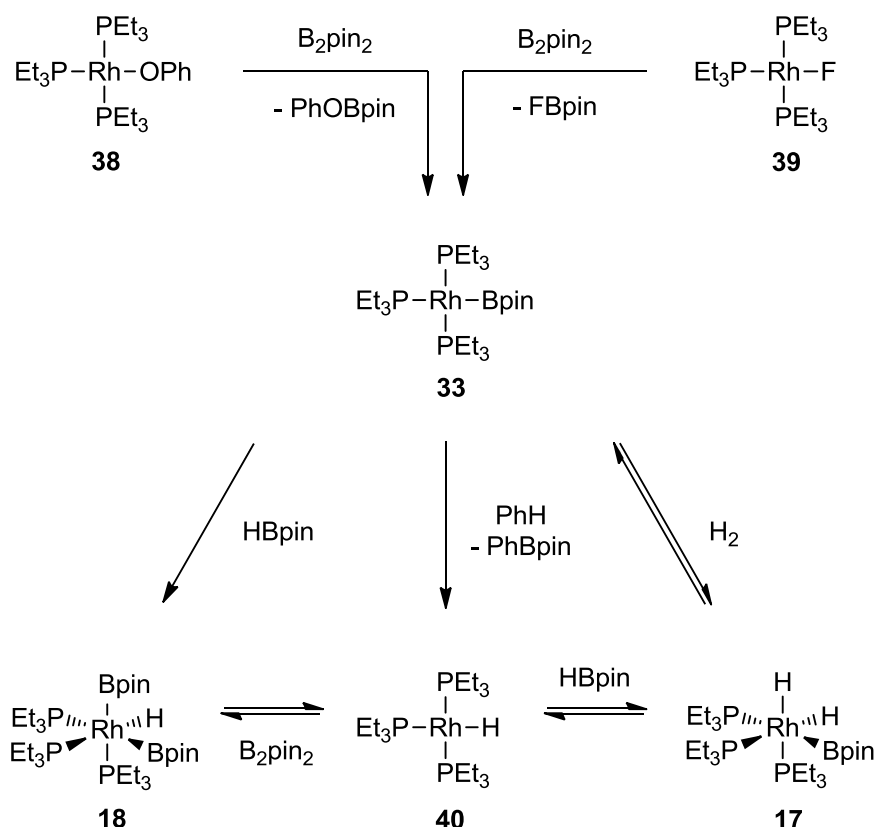


Abb. 7: Darstellung des ersten 16 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplexes sowie dessen Reaktivität gegenüber HBpin, Benzol und H_2 .^[69,83]

³ Ferner sind Reaktionen von Phosphanen mit HBcat, welches bei möglichen C–H-Borylierungsreaktionen ausgehend von B_2cat_2 entsteht, bekannt.^[66]

Problem durch die Bildung des niedrig siedenden Fluorborans FBpin umgangen werden, welches im Vakuum entfernt werden kann. Auch bei diesem Weg wird die Tatsache ausgenutzt, dass die relativ schwache B–B-Bindung (BDE = 290 kJ/mol, Bindungsenergie: 332 kJ/mol)^[60,84,85] des Diborans zu Gunsten der Ausbildung einer sehr stabilen, in diesem Fall B–F-Bindung (BDE = 613 kJ/mol, Bindungsenergie: 646 kJ/mol)^[60,84,85] gespalten wird. Nachteilig ist jedoch die zeitaufwendige und unzuverlässige Darstellungsmethode des Fluorido-Komplexes **39**.^[83,86,87]

Hervorzuheben ist, dass der neuartige Rhodium(I)-Boryl-Komplex – möglicherweise auf Grund des größeren sterischen Anspruchs der Triethylphosphanliganden^[88] – nicht mit B₂pin₂ reagiert, was hinsichtlich einer katalytischen Anwendung von Vorteil sein kann, da somit kein unreaktiver Rhodiumtris(boryl)-Komplex entstehen kann. Allerdings findet mit Pinacolboran (HBpin) eine Umsetzung zu dem Komplex *fac*-[Rh(Bpin)₂(H)(PEt₃)₃] (**18**) statt (Abb. 7).^[69] Es gibt keine Hinweise darauf, dass diese Reaktion reversibel ist, da eine reduktive Eliminierung von HBpin an **18** nicht beobachtet wurde. Jedoch steht der Rhodium(III)-Bis(boryl)hydrido-Komplex **18** im Gleichgewicht mit B₂pin₂ und dem Rhodium(I)-Komplex [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**).^[89] Letzterer wiederum reagiert reversibel mit HBpin zu dem oktaedrischen Rhodium(III)-Komplex *fac*-[Rh(Bpin)(H)₂(PEt₃)₃] (**17**),^[70] welcher ebenfalls ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und H₂ generiert werden kann. Folglich liegen die drei Hydrido-Komplexe **17**, **18** und **40** in Gegenwart von B₂pin₂ und HBpin im Gleichgewicht vor.

Dass es sich bei dem Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) um einen quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplex handelt, kann anhand des Aufspaltungsmusters und der Kopplungskonstanten der Signale im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen bewiesen werden. Bei Raumtemperatur ist lediglich ein breites Signal in Form eines Dubletts ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch detektierbar, was auf ein dynamisches Verhalten, d. h. einen Austausch der Phosphanliganden hindeutet.

Im Jahre 2012 erfolgte die Synthese eines 14 VE-Rhodium(I)-Komplexes mit einem PBP-Pinzettenliganden (**35**, Abb. 5).^[82,90] Dieser konnte durch die Reduzierung von [(PBP)Rh(H)(OTf)] (**34**, PBP = B[N(CH₂P^tBu₂)₂C₆H₄) mit LiCH₂SiMe₃ unter Freisetzung von Trifluormethylsulfonsäure dargestellt und kristallographisch charakterisiert werden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex im Festkörper eine Netzwerkstruktur besitzt und durch eine zusätzliche intermolekulare σ-C–H-Koordination stabilisiert wird. Während der PBP-Pinzetten-Komplex **35** eine hohe Reaktivität aufweist und beispielsweise

zur Reaktion mit N_2 neigt oder zur Umwandlung von Alkoholen zu Alkanen eines niedrigeren Homologen fähig ist, kann er nicht zur Übertragung einer Borylgruppe auf ein Substrat dienen.

1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen

Generell kann bei der Reaktivität der Übergangsmetallboryl-Komplexe zwischen zwei Reaktionsarten unterschieden werden: Zum einen (I) kann eine Reaktion zum Bruch der M–B-Bindung führen, was z. B. für eine Anwendung der Boryl-Komplexe zur Übertragung der Borylgruppe in stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen vonnöten ist, und zum anderen (II) unter Erhalt der M–B-Bindung ablaufen, wobei die Reaktion am Metallfragment oder am Boratom stattfinden kann. Die Untersuchung der letzteren Reaktionsart ist vor allem für die Grundlagenforschung von Interesse und deren Ergebnisse können wiederum wichtige Impulse für das Verständnis der Prozesse während der Borylgruppenübertragung liefern.

Die Stabilität und Reaktivität der Übergangsmetallboryl-Komplexe variiert sehr und ist u. a. von der Natur des Metallfragmentes abhängig. Bei den phosphanhaltigen Boryl-Komplexen der Übergangsmetalle der Gruppe 9 und 10 handelt es sich meistens um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, wovon jedoch die Platinboryl-Komplexe relativ stabile M–B-Bindung aufweisen.^[52] Im Folgenden werden beispielhaft an dem Platin-System $[Pt(BXX')(Hal)(PR_3)_2]$ einige mögliche Reaktionsarten vorgestellt, die unter Retention der M–B-Bindung ablaufen (Abb. 8):

Die Zugabe einer Lewis-Base wie NEt_3 zu einem Platin(II)-Borylhalogenido-Komplex führt zur Bildung eines Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukts. Bei Verwendung eines sekundärenamins wie $HNEt_2$ ist der Austausch eines am Boratom gebundenen Substituenten zu beobachten, wodurch ein (Aminochloro)boryl-Komplex entsteht. Neben dem gezielten Austausch eines Substituenten ist ferner die Basen-vermittelte Substitution beider Reste am Bor möglich, beispielsweise mit dem protischen Diol Catechol und NEt_3 als Base.^[91] Die Tatsache, dass die an ein Metall gebundene Borylgruppe formal anionisch und gewöhnlich auf Grund der Donorsubstituenten am Boratom nur schwach acide ist, erlaubt außerdem eine Substitution der anderen metallgebundenen Liganden. Die Umsetzung mit Phosphanen oder anderen Neutralliganden kann zu einer Ligandensubstitution führen. Durch die Zugabe eines Chelatphosphans kann ausgehend von $trans-[Pt(BBrMes)(Br)(PCy_3)_2]$ die Bildung des *cis*-Komplexes $[Pt(BBrMes)(Br)(dcpe)]$ ($dcpe = Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$) erzwungen werden.^[92] Die

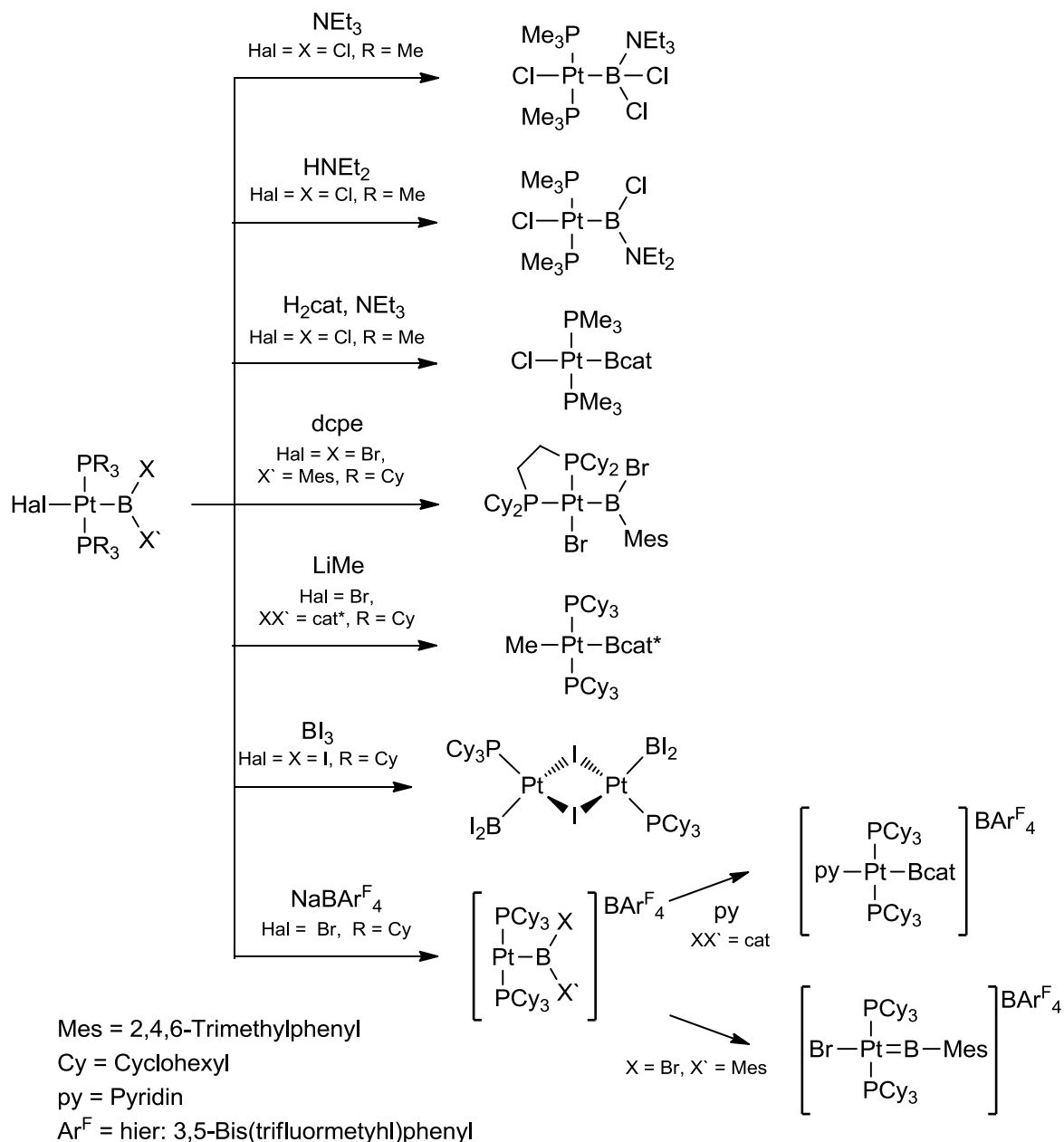


Abb. 8: Reaktivität von Platinborylhalogenido-Komplexen unter Erhalt der Pt–B-Bindung.^[38,91–97]

Substitution eines anionischen Liganden wie die eines Halogenids durch eine Methylgruppe^[38] gelingt ebenfalls ohne Spaltung der Pt–B-Bindung. Wird der Platin(diiodo)boryliodo-Komplex mit der Lewis-Säure BI₃ versetzt, entsteht unter Eliminierung eines Phosphan-Addukts ein über die Iodatome verbrückter, dimerer Platin(II)-Boryl-Komplex.^[93] Daneben ist die formale Abstraktion eines anionischen Liganden möglich. Die Bromidabstraktion aus Platinborylbromido-Komplexen mittels eines Natriumborats liefert kationische T-förmige Boryl-Komplexe. Diese können durch die Zugabe einer Lewis-Base wie Pyridin oder durch eine 1,2-Verschiebung des am Boratom gebundenen Bromatoms

1. Einleitung

zum Platinzentralatom stabilisiert werden.^[94–97] Letzteres resultiert in der Bildung eines Borylen-Komplexes.

Wesentlich häufiger als der Erhalt einer M–B-Bindung ist allerdings ihre Spaltung zu beobachten. Die kinetische Labilität ist so groß, dass eine Vielzahl an Umsetzungen zu einem Bindungsbruch führt. Allgemein bewirken protische Reagenzien wie H₂O, Alkohole, primäre und sekundäre Amine oder Chlorwasserstoff (HY mit Y = OH, OR', NR¹R², Cl) eine Spaltung unter Bildung einer Borverbindung der Form YBR₂.^[98,99] Bei der Reaktion von [Rh(Bcat)₂(Cl)(PPh₃)₂] (**5**) mit H₂O in Gegenwart von PPh₃ entstehen der Komplex *cis-mer*-[Rh(Cl)(H)₂(PPh₃)₃] und O(Bcat)₂ (Abb. 9). Bei der analogen Durchführung mit Catechol an Stelle von H₂O wird neben der Bildung desselben Dihydrido-Komplexes die von B₂cat₃ beobachtet.^[30]

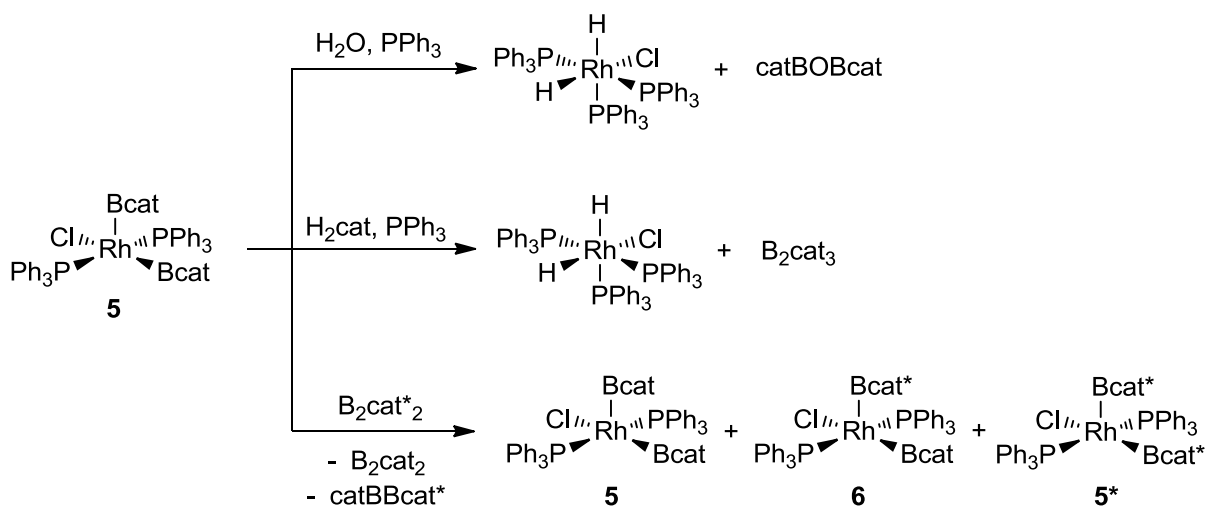


Abb. 9: Reaktivität des Rhodium(III)-Bis(boryl)-Komplexes **5**.^[30,62]

Die Umsetzung eines Tris- oder Bis(boryl)-Komplexes mit einem Diboran, dessen Substituenten von denen der Borylliganden abweichen, kann zu einem Gemisch aus Boryl-Komplexen führen. Dies geschieht beispielsweise bei der Umsetzung von [Rh(Bcat)₂(Cl)(PPh₃)₂] (**5**) mit B₂cat*₂ oder B₂tart₂ (tart = *R,R*-1,2-O₂-CH(CO₂Me)CH(CO₂Me) (Abb. 9), welche ein Gemisch aus drei Bis(boryl)-Komplexen liefert. Die gleichzeitige Bildung gemischter Diborane weist darauf hin, dass ein σ -Bindungsmetatheseschritt involviert ist.^[62] Wird der Borylmethyl-Komplex *trans*-[Pt(Bcat*)(Me)(PCy₃)₂] mit B₂cat₂ umgesetzt, entsteht ebenfalls ein Gemisch aus drei Bis(boryl)-Komplexen sowie zwei Methylboranen (Abb. 10). Braunschweig *et al.* schlagen in Hinblick auf die Entstehung zweier unterschiedlicher Alkylborane eine σ -Bindungsmetathese

zwischen einer B–B- und einer Pt–C-Bindung oder einen Mechanismus, der über einen sechsfach-koodinierten Platin-Komplex verläuft, vor. Die Ausgangsverbindung ist bezüglich einer reduktiven Eliminierung relativ stabil, so dass eine irreversible Freisetzung von MeBcat* aus *trans*-[Pt(Bcat*)(Me)(PCy₃)₂] erst nach vier Wochen bei 80 °C erfolgt. Es wird postuliert, dass ein unimolekularer Mechanismus stattfindet, bei dem eine thermisch induzierte Verzerrung ein *cis*-Intermediat generiert. Die Freisetzung von MeBcat* erfolgt wesentlich schneller in Anwesenheit von Alkinen unter Bildung eines η^2 -Alkin-Komplexes.^[38]

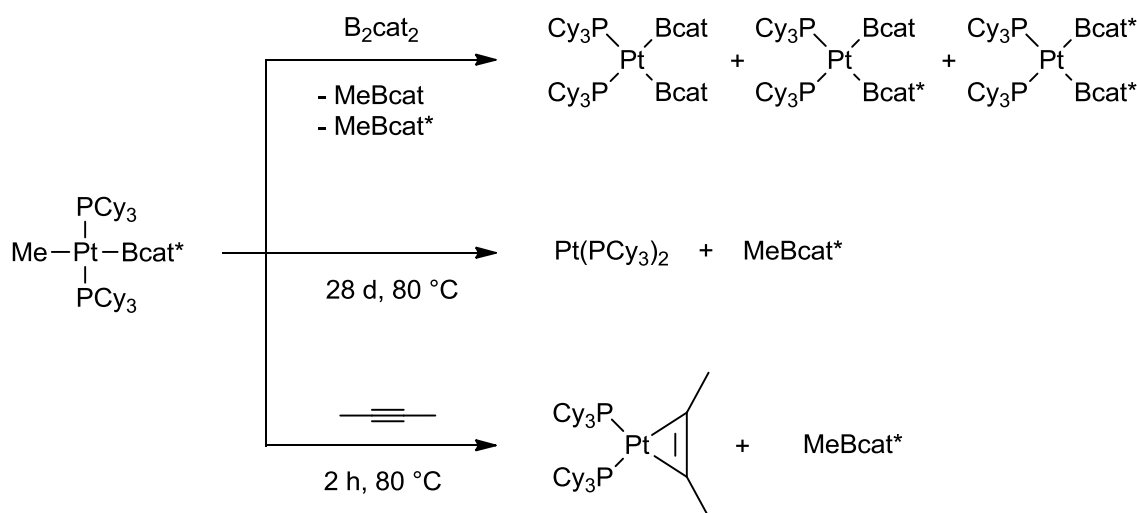


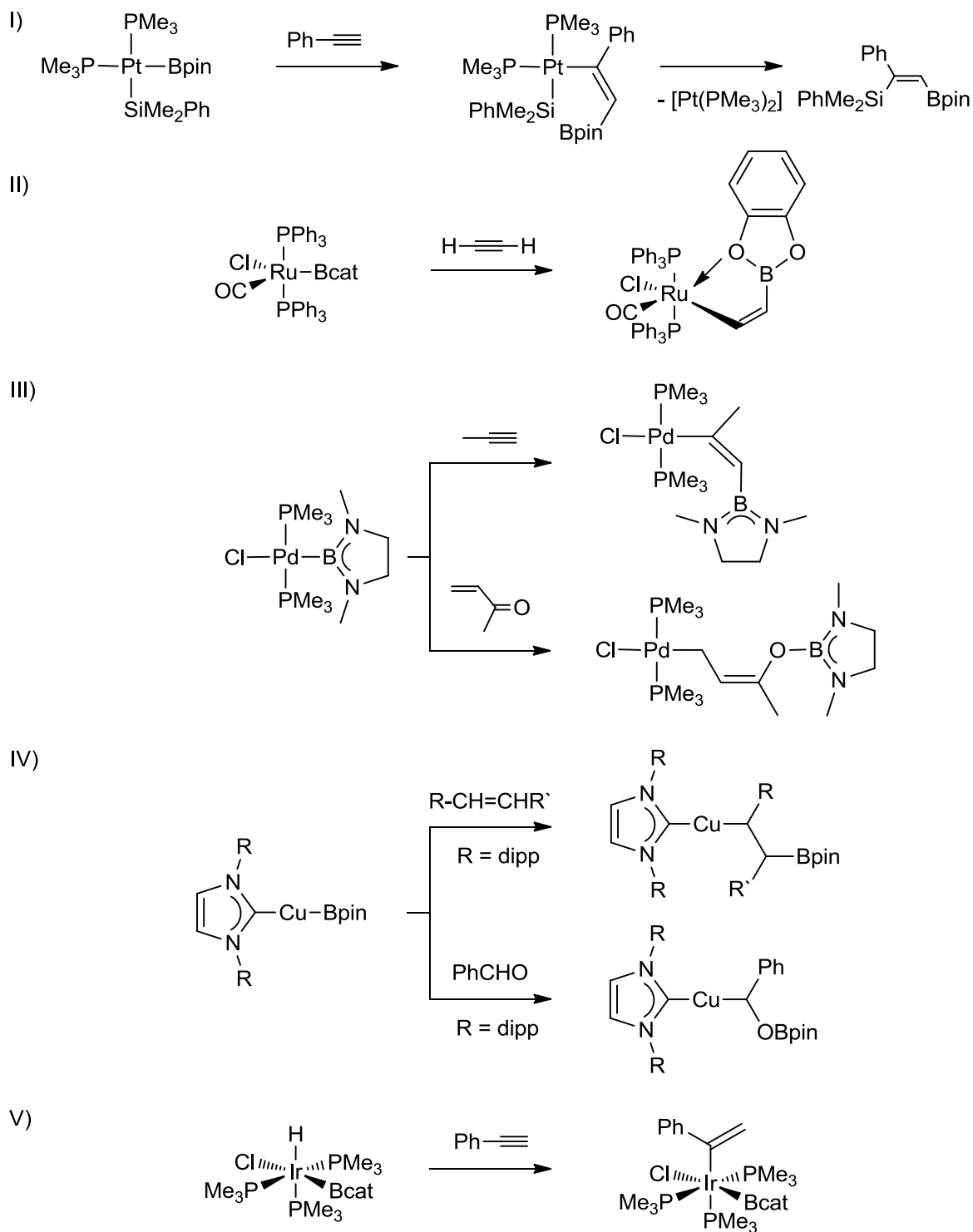
Abb. 10: Reaktivität des Platinborylmethyl-Komplexes.^[38]

Eine Freisetzung von Diboran unter Reduktion des Zentralmetalls konnte in der Literatur ebenfalls für Rhodium-Komplexe demonstriert werden: Die Umsetzung von $[Rh(Bcat)_2(Cl)(PPh_3)_2]$ (**5**) mit Neutralliganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) oder Isocyanid führt zur Eliminierung von B_2cat_2 und zur Bildung des Komplexes $[Rh(dppe)_2]Cl$ bzw. $[Rh(Cl)(CNR)(PPh_3)_2]$.^[30,100] Weiterhin finden sich in der Literatur Beispiele für die Reaktivität von Boryl-Komplexen gegenüber Arylhalogeniden. Der Nickel(II)-Komplex $[Ni(Bcat)\{\kappa^3-(P,N,P)-N(2-P^iPr_2-4-Me-C_6H_4)_2\}]$ reagiert beispielsweise mit Brombenzol zu dem entsprechenden Bromido-Komplex sowie PhBcat.^[101] Eine analoge Substitution eines Halogenatoms des organischen Substrats durch eine Borylgruppe findet bei der Umsetzung eines Kupferboryl-Komplexes mit verschiedenen Phenylhalogeniden statt.^[102] Diese Beobachtungen führten zu der Entwicklung eines Borylierungsprozesses, bei dem der Nickelboryl-Komplex zurückgewonnen oder der Kupfer-katalysiert durchgeführt werden kann, und ermöglichten jeweils die Formulierung eines Katalysemechanismus.

1. Einleitung

Überdies wird in der Literatur häufig von der Reaktivität der Boryl-Komplexe gegenüber ungesättigten Verbindungen berichtet. Bei der Umsetzung mit Alkenen oder Alkinen findet in vielen Fällen eine Insertion in die M–B-Bindung statt. Dies spiegelt bereits die Relevanz von Übergangsmetallkatalysatoren bzw. deren reaktiven Boryl-Komplexen als Schlüsselintermediate in Hydroborierungs- und Diborierungsreaktionen wider (s. Kapitel "1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen"). In Abb. 11 sind ausgewählte Beispiele für eine Insertion von Alkenen und Alkinen, aber auch von Aldehyden und α,β -ungesättigten Ketonen gezeigt. Die Insertion findet außer in Bsp. V^[50] in die Metall-Bor-Bindung statt. Häufig stellen die Reaktionen Teilschritte in einem Borylierungsprozess dar. Durch Folgereaktionen, die wie in Bsp. I^[103] in Form einer reduktiven Eliminierung bereits bei Raumtemperatur ablaufen oder die durch Umsetzung mit Substraten wie Diboran initiiert werden, können borylierte Substrate erhalten werden. Dass die Insertionsprodukte sehr instabil sind, macht sich dadurch bemerkbar, dass diese meist nicht isoliert werden können, so dass stattdessen Produkte einer Hydroborierung, Diborierung und dehydrogenativen Borylierung erhalten werden, oder dass diese nur auf Grund einer zusätzlichen Stabilisierung – z. B. in Form einer Donorwechselwirkung der Catecholatogruppe mittels des Sauerstoffatoms wie in Bsp. II^[104] – isoliert werden können. So weisen die Rhodium(III)-Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**) und $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PMe}_3)_3]$ (**13**) eine katalytische Aktivität bei der Umsetzung von Alkenen mit HBcat auf, jedoch ist bisher kein Insertionsprodukt charakterisiert worden. Bemerkenswert ist allerdings, dass ebendiese Boryl-Komplexe bei der katalytischen Durchführung mit $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ oder $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_3]$ als Katalysatorvorläufer in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnten.^[49,54,65,100,105,106]

Bei der Reaktion eines Palladium(diamino)boryl-Komplexes mit Methylvinylketon kommt es zur 1,4-Addition (Bsp. III)^[107], so dass eine neue B–O-Bindung gebildet wird. Eine analoge Reaktivität findet sich bei der Umsetzung eines Kupferboryl-Komplexes, der einen *N*-heterocyclischen Carbenliganden besitzt, mit Aldehyden unter Generierung einer Cu–C–O–B-Einheit (Bsp. IV).^[43,77,108–111] Die Insertionsreaktionen am Kupfer konnten genutzt werden, um Kupfer-katalysierte Diborierungsreaktionen zu entwickeln.^[110,112,113] Dass auch weitere Kohlenstoff-Element-Doppelbindungstruktureinheiten in eine M–B-Bindung insertieren können, sei anhand der Reaktion der Kupferboryl-Komplexe mit CO₂ gezeigt (Abb. 12, X = O). Rechnungen belegen, dass zunächst eine C(O)=O-Bindung so insertiert, dass überraschenderweise eine Cu–O–C(O)–B-Einheit entsteht, und anschließend eine Borylgruppen-Wanderung vom Kohlenstoff- zum Sauerstoffatom unter Freisetzung von CO stattfindet. Der



dipp = 2,6-Diisopropylphenyl

Abb. 11: Beispiele für Insertionsreaktionen einer ungesättigten Verbindung in die M–B-Bindung von Boryl-Komplexen.^[50,103,104,107,108,110]

entstehende Kupfer-Komplex trägt eine OBpin-Einheit und kann durch Umsetzung mit Diboran in einer σ -Bindungsmetathesereaktion in den ursprünglichen Boryl-Komplex umgewandelt werden, was eine katalytische Durchführung der Reaktion ermöglicht.^[42,44] Beidieser

1. Einleitung

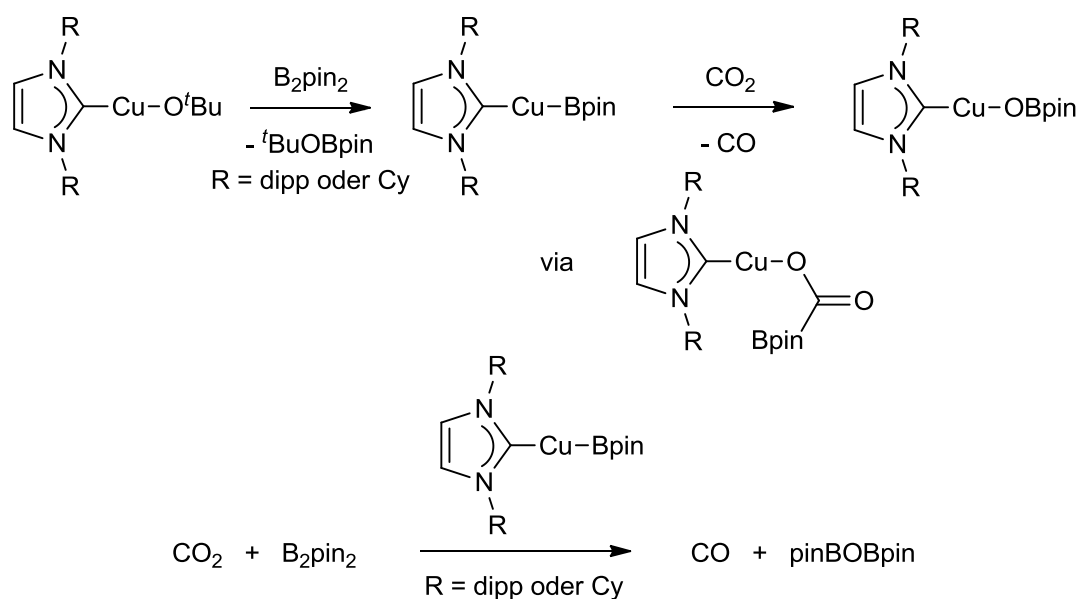


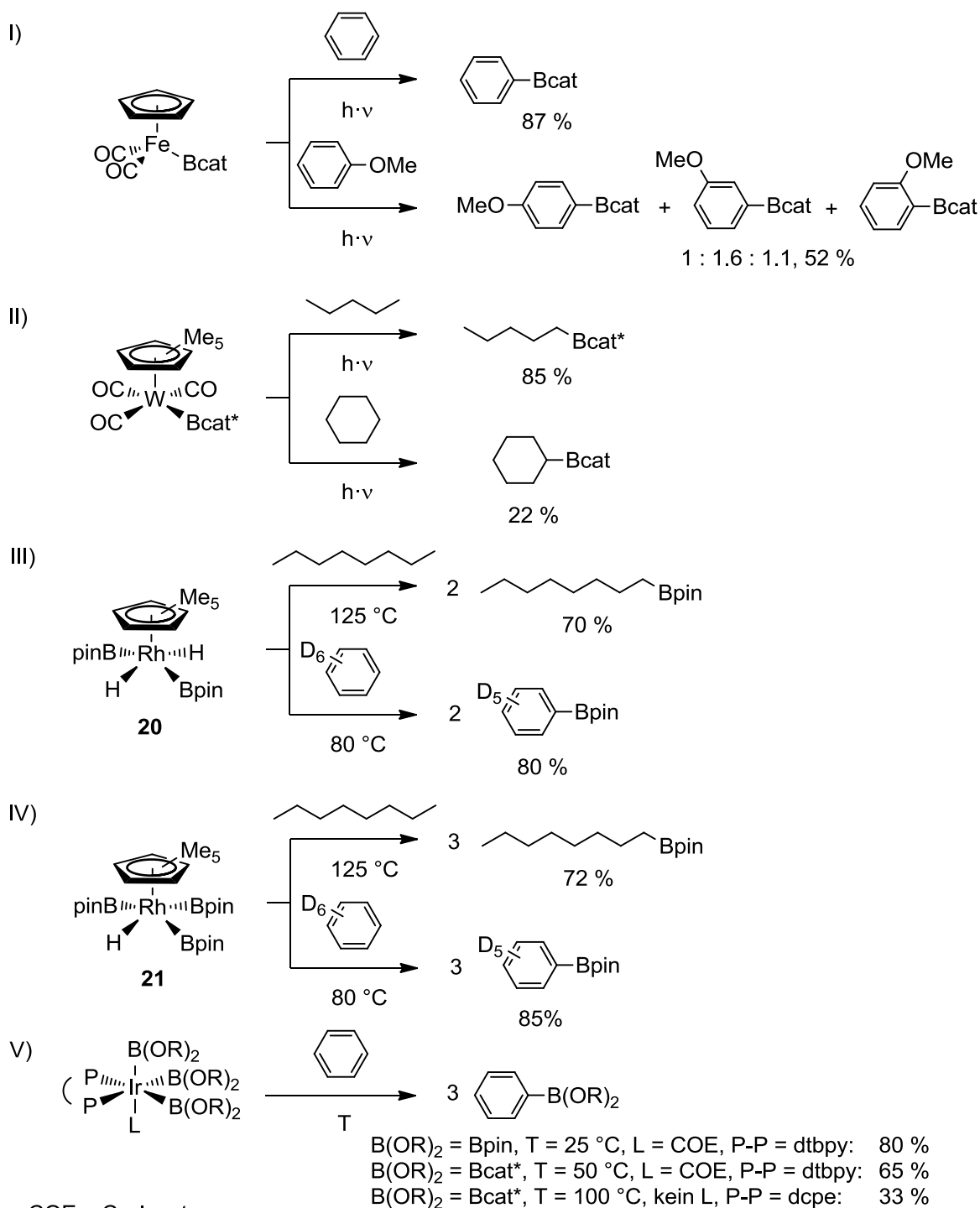
Abb. 12: Reaktivität von Kupferboryl-Komplexen gegenüber CO_2 .^[42,44]

Umsetzung können als Katalysatorvorläufer $[(\text{ICy})\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})]$ (ICy = 1,3-Bis(cyclohexyl)-imidazol-2-yliden)^[42,110] oder die Kombination aus $[(\text{ICy})\text{Cu}(\text{Cl})]$ und NaO^tBu ^[113] anstelle des Boryl-Komplexes verwendet werden. Die hohe Reaktivität von Übergangsmetall-alkoxy-Komplexen gegenüber Borverbindungen, die u. a. auch bei der Darstellung des Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) ausgehend von dem Phenoxy-Komplex $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PET}_3)_3]$ (**38**) ausgenutzt wird, beruht auf der hohen Basizität der Metallverbindung sowie der hohen Oxophilie des Boratoms.

Neben der formalen Übertragung von Borylgruppen in Form einer Addition an ungesättigte Verbindungen ist die zweite besonders interessante Fähigkeit von Boryl-Komplexen die Übertragung der Boryleinheit in Form einer Substitution eines Wasserstoffatoms von Kohlenwasserstoffen. Dieser Übertragung geht eine C–H-Bindungsaktivierung von aromatischen Verbindungen oder Alkanen voraus.

Im Jahre 1995 berichteten Hartwig *et al.* erstmals, dass ein Boryl-Komplex in der Lage sei, Benzol in einer C–H-Bindungsaktivierungsreaktion zu borylieren: Die Bestrahlung eines definierten Eisen(II)-Komplexes in Benzol führt zur Bildung eines Phenylboronsäureesters, während die Reaktion mit monosubstituierten Aromaten wie Anisol ein Gemisch an in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung borylierten Aromaten liefert (Abb. 13, Bsp. I).^[114,115] Kurze Zeit später wurden photochemische Reaktionen von einer Serie definierter Boryl-Komplexe mit Alkanen publiziert, von denen der Wolfram-Komplex die höchsten Umsätze erzielte. Bei linearen Alkanen findet die Funktionalisierung an der CH_3 -Gruppe statt. Die Aktivierung von

sekundären C–H-Bindung verläuft in geringerem Maße (Bsp. II).^[116] Theoretische Berechnungen belegen, dass nach der Dissoziation eines CO-Liganden ein Boryl-unterstützter, Metall-vermittelter Wasserstoff-Transfer über einen σ -Alkan-Komplex sowie über einen σ -Boran-Komplex stattfindet.^[117]



COE = Cycloocten

dtbpy = 4,4'-Di-*tert*-butylbipyridin

dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan

Abb. 13: Beispiele für stöchiometrische Borylierungsreaktionen von Aromaten und Alkanen unter C–H/D-Aktivierung.^[34,72,74,114–116,118,119]

1. Einleitung

Rhodiumpentamethylcyclopentadienyl-Komplexe wie $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ gelten heute als die aktivsten Katalysatoren für die Borylierung von Alkanen. Die gezielt hergestellten Rhodium(V)-Boryl-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Bpin})_2(\text{H})_2]$ (**20**), $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Bpin})_3(\text{H})]$ (**21**) und $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$ (**22**)^[72–74] setzen bei Zugabe von Phosphan bereits unter milden Bedingungen HBpin frei – und zwar schneller als H_2 oder B_2pin_2 bzw. Trialkylsilan –, was auf ihre Fähigkeit der Borylgruppenübertragung hindeutet. Tatsächlich konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe in der Lage sind, bei erhöhter Temperatur mit Benzol und Octan im Überschuss in Form einer C–H-Bindungsaktivierung zu reagieren. Dabei werden alle zuvor als Liganden gebundenen Borylgruppen übertragen, so dass die Bildung von zwei, drei bzw. einem Äquivalent des entsprechenden Boronsäureesters nachgewiesen wird (Bsp. III und IV).^[72,74] Bezeichnend ist, dass die Boryl-Komplexe **20** und **21** spektroskopisch in der Reaktionslösung einer katalytischen Umsetzung von Octan mit B_2pin_2 , die mit geringen Mengen des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ versetzt worden war, nachgewiesen werden konnten.

Hinsichtlich der Borylierung von Aromaten konnten mit Iridium-Komplexen gute Ergebnisse erzielt werden. Um den Einfluss verschiedenster Parameter auf die katalytische Durchführung der C–H-Borylierung untersuchen zu können, wurden von Hartwig *et al.* die vermutlich während der Katalyse gebildeten und katalytisch aktiven Boryl-Komplexe $[\text{Ir}\{\text{B}(\text{OR})_2\}_3(\text{L})(\text{P-P})]$ gezielt dargestellt und mit Benzol umgesetzt (Bsp. V). Auch in diesem Fall konnte bewiesen werden, dass die Iridium(III)-Boryl-Komplexe zur C–H-Bindungsaktivierung sowie zur Übertragung der Borylgruppe auf aromatische Kohlenwasserstoffe befähigt sind. Diese Fähigkeit ist jedoch unter anderem von dem Dialkoxoborylliganden und den am Zentralmetall koordinierten Liganden abhängig, da beides die Elektronendichte am Metall beeinflusst.^[34,118,119] Theoretische Studien weisen bei diesen Systemen auf einen "oxidative Addition-reduktive Eliminierungs"-Mechanismus hin, der über ein Iridium(V)-Intermediat verläuft, welches wiederum durch elektronenreiche Liganden stabilisiert wird.^[120]

Der im eigenen Arbeitskreis synthetisierte hochreaktive 16 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)^[69] konnte ebenfalls bei erhöhter Temperatur mit Benzol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden (Abb. 7). Dabei wurde die Bildung von PhBpin und des Hydrido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) nachgewiesen. Um eine Aktivierung des Lösungsmittels zu vermeiden, wurden die weiteren Reaktionsstudien in Hexamethyldisilan durchgeführt. Neben der Aktivierung von Benzol ist der Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** in der Lage, selektiv die C–H-Bindung in den hochfluorierten und daher elektronenarmen

Aromaten Tetrafluorpyridin und Pentafluorbenzol zu spalten (Abb. 14). Im Falle des ersten Substrats findet die Aktivierung bereits bei äquimolaren Mengen statt, während bei dem Benzol-Derivat ein 25facher Überschuss an Substrat benötigt wird. Bei beiden Umsetzungen wird im Gegensatz zu der Reaktion mit Benzol die Bildung der Aryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{NF}_4)(\text{PET}_3)_3]$ (**41**)^[121,122] bzw. $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PET}_3)_3]$ (**42**)^[83,123] sowie von HBpin beobachtet.^[69,83]

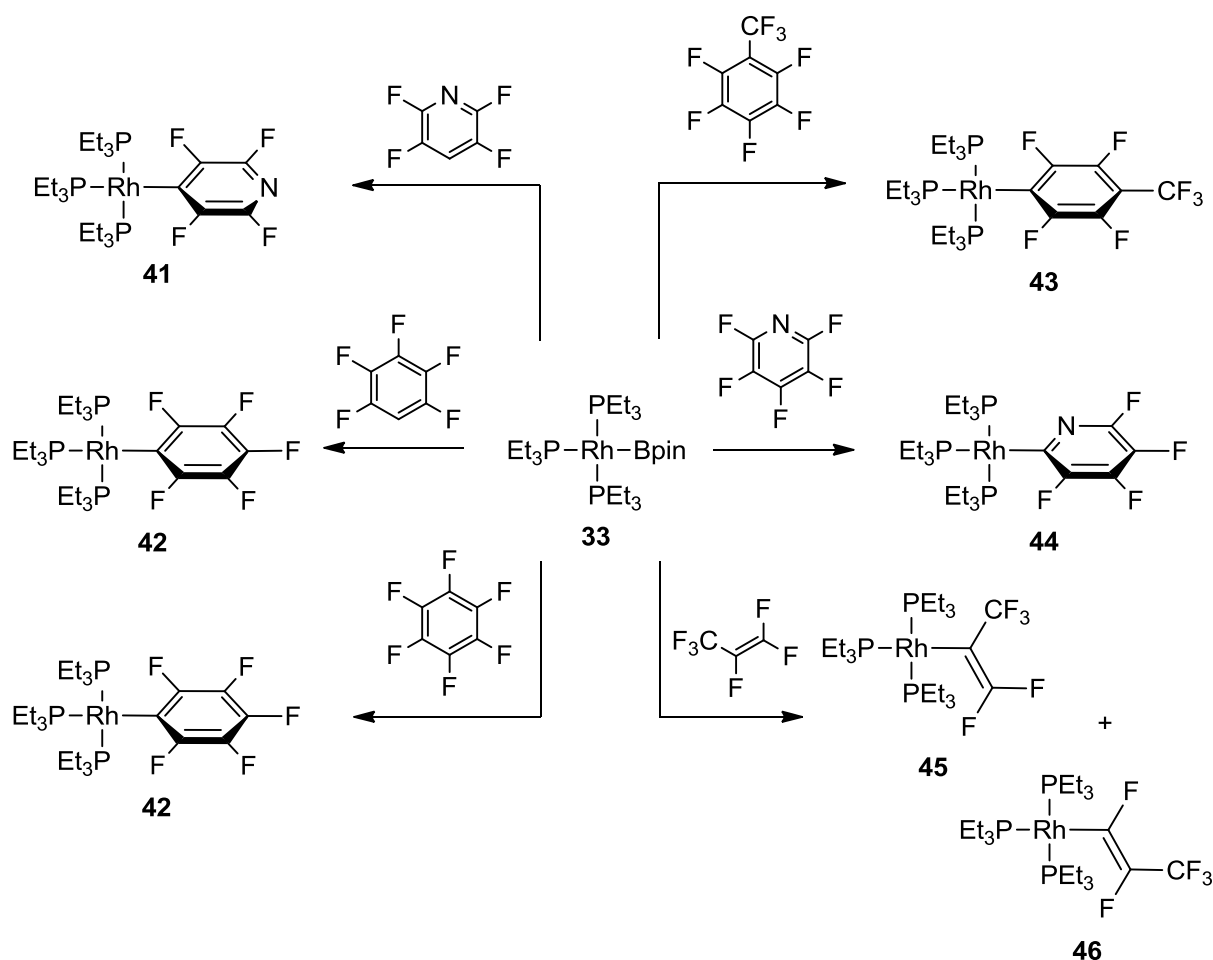


Abb. 14: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber hoch- und perfluorierten Verbindungen.^[69,83]

Hervorzuheben ist ferner, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) zu C–F-Aktivierungsreaktionen^[124–129] befähigt ist (Abb. 14).^[70] Aus thermodynamischer Sicht sind C–F-Bindungen sehr stark (Bindungsdissoziationsenergie: ~550 kJ/mol; Bindungsenergie: 489 kJ/mol).^[60,85] Demzufolge ist ihre Spaltung nur möglich, wenn eine stabilere Element-Fluor-Bindung generiert wird. Bei der Umsetzung mit den perfluorierten Aromaten Hexafluorbenzol, Octafluortoluol und Pentafluorpyridin kommt es bei Raumtemperatur zur C–F-Bindungsspaltung, wobei wiederum Rhodium(I)-Aryl-Komplexe gebildet werden.^[69,83]

1. Einleitung

Dabei handelt es sich um die Komplexe $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**)^[123], $[\text{Rh}(4\text{-C}_6\text{F}_4\text{-CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**43**)^[123] und $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**)^[69]. Außerdem entsteht FBpin, dessen Bildung auf Grund der thermodynamisch sehr stabilen B–F-Bindung (Bindungsdissoziationsenergie: ~613 kJ/mol; Bindungsenergie: 646 kJ/mol)^[60,85] die treibende Kraft in diesen Reaktionen darstellt. Zur Aktivierung von Hexafluorbenzol ist ein 50facher Substratüberschuss notwendig. Bei der Reaktion mit Octafluortoluol erfolgt die C–F-Bindungsaktivierung – wie zu erwarten war – ausschließlich am aromatischen Kohlenstoff- und nicht an dem sp^3 -hybridisierten CF_3 -Kohlenstoffatom, und dabei wiederum regioselektiv in *para*-Stellung zu der Trifluormethylgruppe. Besondere Beachtung verdient, dass die Aktivierung von Pentafluorpyridin selektiv in 2-Position stattfindet. Die Aktivierung der C–F-Bindung in 2-Position ist sehr ungewöhnlich und stellt allgemein eine synthetische Herausforderung dar,^[130–133] da bei radikalischen Reaktionen, nukleophilen Angriffen oder Kreuzkupplungsreaktionen an Pentafluorpyridin gewöhnlich eine Reaktion in 4-Position eintritt.^[122,134–141] Zur Aufklärung der außergewöhnlichen Selektivität wurden DFT-Rechnungen an dem vereinfachten Modellkomplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PMe}_3)_3]$ durchgeführt.^[69] Diese ergaben, dass ein Boryl-unterstützter Prozess mit einer C–F-Bindungsaktivierung in 2-Position energetisch begünstigt ist. Die direkte Übertragung des Fluoratoms auf das Boratom erfolgt über den in Abb. 15 dargestellten viergliedrigen Übergangszustand, der durch eine zusätzliche Rhodium-Stickstoff-Wechselwirkung stabilisiert wird. Die Berechnungen weisen darauf hin, dass zunächst durch Koordination des Aromaten ein η^2 -Intermediat gebildet wird und anschließend die C–F-Bindungsaktivierung erfolgt, die zur Bildung von $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)\{\text{B}(\text{F})\text{pin}\}(\text{PMe}_3)_3]$ führt, welches FBpin freisetzt (Abb. 16). Für diesen Übergangszustand ergab sich – im Vergleich zu den entsprechenden Übergangszuständen für einen Boryl-unterstützten Prozess mit einer C–F-Bindungsaktivierung in 4-Position sowie für einen oxidativen Additionsmechanismus mit einer C–F-Bindungsaktivierung in 2- oder 4-Position – die niedrigste Aktivierungsbarriere.

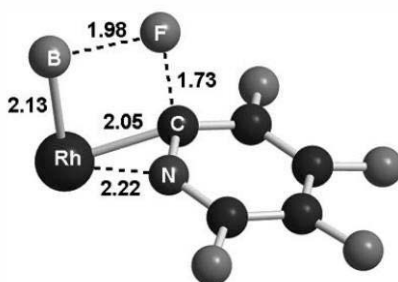


Abb. 15: Berechneter Übergangszustand (ohne Abbildung der Phosphanliganden) der Boryl-unterstützten C–F-Aktivierung von Pentafluorpyridin an dem Modellkomplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PMe}_3)_3]$ (**33**).^[69]

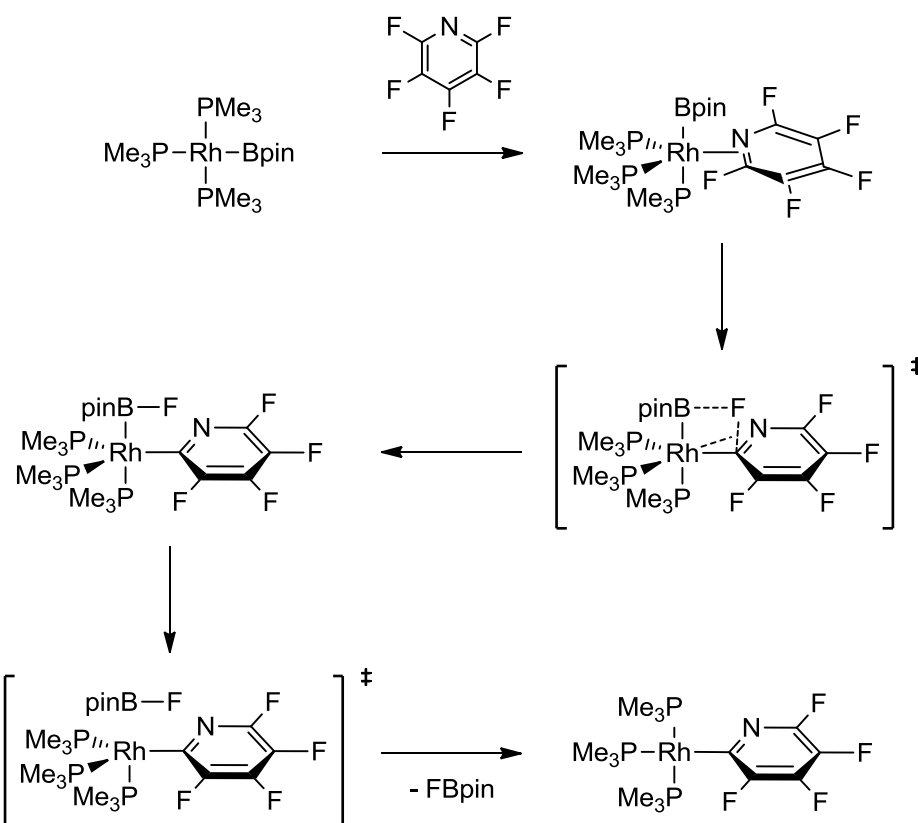


Abb. 16: Postulierter Mechanismus für die Aktivierung der C–F-Bindung in 2-Position von Pentafluorpyridin an dem Modellkomplex [Rh(Bpin)(PMe₃)₃].^[69]

Auch für andere Komplexsysteme wurden solche Ligand-unterstützten C–F-Aktivierungsreaktionen auf Grund von energetischen Berechnungen postuliert. Hierbei sind insbesondere Phosphan- und Silylliganden zu nennen, die zur Bildung einer P–F- bzw. Si–F-Bindung befähigt sind.^[123,142–145]

Neben den aromatischen C–F-Bindungsaktivierungsreaktionen konnte eine Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Perfluorpropen erzielt werden. Hierbei werden unter C–F-Bindungsspaltung und Freisetzung von FBpin zwei isomere Propenyl-Komplexe (**45**, **46**)^[146] erhalten (Abb. 14).^[69] Zuvor war bereits die intermediäre Bildung eines Boryl-Komplexes bei der Umsetzung von Perfluorpropen mit HBpin zu borylierten Trifluorpropan-Derivaten postuliert worden (Abb. 17b). Bei dieser katalytischen Umsetzung, die Hydrodefluorierungs-^[147,148] und Hydroborierungsschritte sowie vermutlich dehydrogenative Borylierungsschritte beinhaltet, wurden katalytische Mengen des Komplexes [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) eingesetzt. Die Reaktion basierte auf der stöchiometrischen Reaktion von **40** mit Perfluorpropen unter Bildung von [Rh{(Z)-CF=CF(CF₃)}(PEt₃)₃] (**46**) (Abb. 17a).^[70]

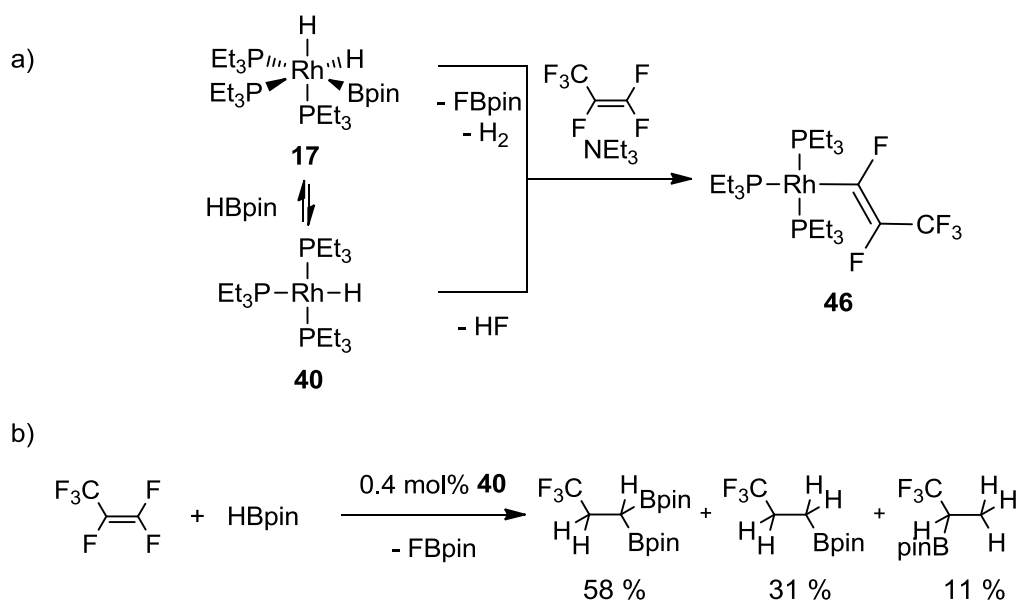


Abb. 17: a) Reaktivität des Rhodium(I)-Hydrido-Komplexes **40** gegenüber Perfluorpropen und b) Funktionalisierung von Perfluorpropen mit HBpin durch C–F-Aktivierung unter Verwendung von **40**.^[70]

Zusammenfassend zeigt sich, dass $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) sowohl zu C–H- als auch zu C–F-Bindungsaktivierungen geeignet ist, wobei erstere anscheinend bevorzugt eintreten. Im Hinblick auf eine katalytische Darstellung von Boronsäure-Derivaten wurde darauf aufbauend die katalytische C–F-Borylierungsreaktion von Pentafluorpyridin und Perfluortoluol mit B_2pin_2 entwickelt. Bei Verwendung von 2.5 mol% **33** als Katalysator in Me_6Si_2 bei leicht erhöhten Temperaturen konnten die entsprechenden borylierten Produkte 2-Bpin- C_5NF_4 und 4-Bpin- $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ in guten Ausbeuten bzw. mit guten *Turnover Numbers* (TON) erhalten werden (Abb. 18). Im Rahmen einer Diplomarbeit im Arbeitskreis Braun gelang ferner die Synthese und Isolierung von 2-Bpin- C_5NF_4 im größeren Maßstab sowie die Verwendung in

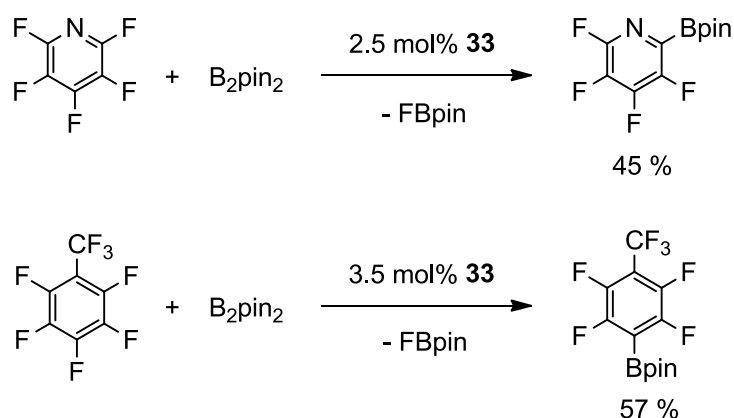


Abb. 18: Katalytische Darstellung von 2-Bpin- C_5NF_4 und 4-Bpin- $\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3$ durch C–F-Aktivierung unter Verwendung von **33** als Katalysator.^[69,83]

einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion.^[149]

Anzumerken ist, dass trotz der Möglichkeit einer regioselektiven katalytischen Durchführung die stöchiometrische Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{2-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) mit B_2pin_2 weder quantitativ noch selektiv abläuft. Marder und Perutz konnten jedoch zeigen, dass ein *in situ* hergestelltes Gemisch aus Rhodium(I)-Aryl-Komplexen $[\text{Rh}(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{PMe}_3)_3]^4$ mit B_2cat_2 quantitativ zu den entsprechenden Arylborsäureestern reagiert. Dabei entsteht auf der metallorganischen Seite der Tris(boryl)-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})_3(\text{PMe}_3)_3]$ (**16**) (Abb. 19).^[150] In diesem Fall wiederum konnte keine katalytische Umsetzung erzielt werden, was vermutlich damit begründet werden kann, dass **16** in einer thermodynamische Senke liegt.

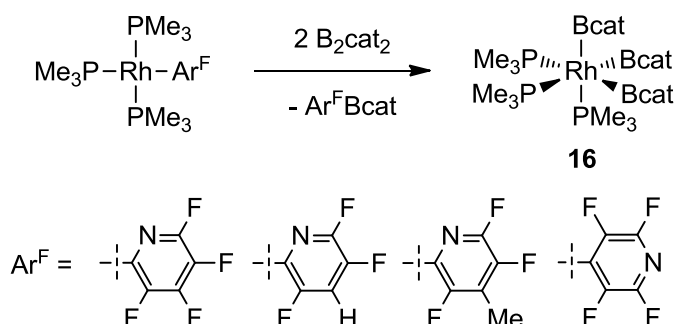


Abb. 19: Umsetzung von fluorierten Pyridyl-Komplexen mit B_2cat_2 unter Bildung von Pyridylborsäureestern.^[150]

Diese Reaktion der Aryl-Komplexe mit B_2cat_2 zeigt – wie auch die Synthese von Boryl-Komplexen ausgehend von Alkyl-Komplexen und B_2cat_2 (s. u. a. Abb. 6 und Abb. 10) –, dass eine Spaltung der Rhodium-Kohlenstoffbindung mit Diboranen möglich ist. Ein Anreiz dafür stellt die neugebildete thermodynamisch stabile C–B-Bindung dar, welche laut berechneter Bindungsenergien stabiler als eine C–H- oder B–B-Bindung ist.^[151] Die Reaktivität von Diboranen lässt sich damit erklären, dass zwar die Bindungsenthalpie der B–B-Bindung mit 293 kJ/mol ungefähr ähnlich der einer C–C-Bindung (345 kJ/mol) ist, aber die potentiell entstehenden B–O- (536 kJ/mol), B–N- (446 kJ/mol) oder B–C-Bindungen (372 kJ/mol) energetisch stabiler sind.^[85]

Generell sind C–F-Funktionalisierungsreaktionen^[70,134,135,146,148,152–155], wenn man von der Hydrodefluorierung absieht, sehr selten.^[156] Die beiden selektiven Borylierungsreaktionen unter C–F-Bindungsaktivierung mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) als Katalysator (Abb. 18) sind in

⁴ Die Rhodumpyridyl-Komplexe wurden durch C–F-Bindungsaktivierung von fluorierten Pyridinderivaten an einem Rhodium(I)-Silyl-Komplex erhalten. Dass Rhodiumsilyl-Komplexe in der Lage sind, C–F-Bindungen zu aktivieren, wurde bereits im Jahre 1994 von Milstein *et al.* demonstriert.^[273]

der Literatur beispiellos. Dass Übergangsmetallboryl-Komplexe grundsätzlich in stöchiometrischen Reaktionen zur C–F-Bindungsaktivierung befähigt sind, wurde ebenfalls zuvor nicht in der Literatur beschrieben.

1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen

1.1.5.1 Hydroborierung

Das gestiegene Interesse an Boryl-Komplexen ist vorwiegend auf ihre mögliche Anwendung in der Funktionalisierung von sowohl gesättigten als auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Für die Metall-vermittelte Hydroborierung^[157–159] von ungesättigten organischen Verbindungen kann die intermediäre Bildung von Boryl-Komplexen als aktive Spezies postuliert werden. Das erste Beispiel für eine katalytische Hydroborierungsreaktion wurde im Jahre 1985 von Nöth *et al.* beschrieben. Dabei vermitteln katalytische Mengen an Rhodium-Komplexen wie dem Wilkinson-Katalysator $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ die Addition von HBCat an Olefinen.^[49] Zum mechanistischen Verlauf der Rhodium(I)-katalysierten Hydroborierungsreaktion gibt es umfangreiche theoretische Untersuchungen. Die postulierte aktive Zwischenstufe wird durch die oxidative Addition des Borans an ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum nach der Dissoziation eines Phosphanliganden generiert.^[160] Uneinigkeit besteht jedoch bezüglich der Frage, ob das Olefin nach einer *side-on*-Koordination am Metall im Schlüsselschritt in die Metall-Wasserstoff^[161] oder in die Metall-Bor-Bindung^[162] inseriert. Diese Fragestellung ist Metall-abhängig zu betrachten. Die Untersuchungen von Schleyer *et al.*^[161] ergaben, dass es zu der Eliminierung eines weiteren Phosphanliganden und der Insertion des Alkens in die Rh–H-Bindung kommt, wohingegen Morokuma *et al.*^[162] die Wanderung der Borylgruppe an einem 18 VE-Komplex postulieren. In beiden Fällen wird anschließend ein Alkylboran reduktiv eliminiert und der Metallkomplex regeneriert. Aus experimenteller Sicht sprechen für eine Insertion in die M–H-Bindung beispielsweise die stöchiometrischen Untersuchungen an einem Osmiumboryl-Komplex.^[163] Auf eine Insertion in die M–B-Bindung deuten die dazu analogen Beobachtungen bei der Hydrosilylierungsreaktion sowie die Möglichkeit der Diborierung, die einen solchen Schritt beinhalten muss, hin.

Der Nutzen der Hydroborierung in der organischen Synthesechemie steht außer Frage. Neben dem Vorzug, dass weniger reaktive und somit leichter handhabbare Borane verwendet werden können bzw. dass die Reaktion schneller und bei Raumtemperatur abläuft, liegt der

zusätzliche Vorteil der katalytischen Variante der Hydroborierung indes in der Steuerung der Selektivität. Bereits in der ersten Arbeit wurde bei der katalytischen Hydroborierung von ungesättigten Ketonen eine Chemoselektivität beobachtet, die zu der gezielten Addition von HBcat an die C–C-Doppelbindung führt, während bei der Durchführung ohne Katalysator die Reaktion an der C=O-Bindung stattfindet.^[49] Weiterhin bemerkenswert ist, dass die Addition an die C–C-Doppelbindung mit einer Anti-Markovnikov-Regiochemie erfolgt. Die großen Differenzen bei den Abläufen der metallkatalysierten und der nicht-katalysierten Reaktion begründen die unterschiedliche Produktbildung. Mittlerweile ist die metallkatalysierte Hydroborierungsreaktion vielseitig untersucht und in zahlreichen Publikationen werden Beispiele für eine enantio-, regio- oder diastereoselektive Durchführung der Hydroborierungen beschrieben, wobei unter der Katalysatoren Rhodium-Komplexe dominieren.

Baker, Marder, Burgess *et al.* zeigten, dass die Umsetzung des Wilkinson-Katalysators mit HBcat u. a. die Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (**3**), $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**) generiert^[54] und dass der Komplex **5** mit Styrol zu Hydroborierungs-, dehydrogenativen Borylierungs-^[164–166] sowie Diborierungsreaktionen führt^[100]. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ist wiederum zu der Hydrogenierung von Substraten befähigt. Weiterhin ist zu beachten, dass es bei der Umsetzung von HBcat mit Nukleophilen wie dem Phosphan PPh_3 , welches bei der Katalyse freigesetzt wird, zu einer Zersetzung kommt^[66] oder dass HBcat eine Reaktion mit funktionellen Gruppen am Substrat eingehen kann. Auch wenn mit diesem Katalysatorsystem eine relativ breite Substratgruppe hydroboriert werden kann, treten auf Grund all dieser potentiellen Nebenreaktionen häufig Probleme auf, die die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme vorantrieb. Diese haben ihre Berechtigung jeweils in ganz bestimmten Reaktionen, die insbesondere von der Wahl des Substrats und von dem gewünschten Produkt abhängt. So wird beispielsweise bei der Hydroborierung von Alkenen mit HBpin in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators das lineare Isomer als Hauptprodukt erhalten, selbst wenn eine interne Doppelbindung vorliegt.^[167] Im Gegensatz dazu wird bei der katalytischen Hydroborierung von Styren mit HBcat unter Sauerstoffausschluss bevorzugt das verzweigte Isomer erhalten. Anders sieht es wiederum bei der Durchführung der Reaktion mit Sauerstoff oder bei der Verwendung von Phosphan-freien Komplexen wie $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (COD = Cyclooctadien) aus, bei denen der Anteil an linearem Produkt erhöht ist.^[54,168–173] Das System $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ / HBpin begünstigt indes die dehydrogenative Borylierung und somit auch die Hydrierung.^[174] Werden Alkine als Substrat sowie ein Gemisch aus $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ und P^iPr_3 als Katalysator eingesetzt, führt sowohl die Verwendung von HBcat als auch die von HBpin

1. Einleitung

hauptsächlich zu der Bildung von *cis*-Isomeren.^[175] Von Vorteil für die Selektivität erwies sich außerdem der Einsatz von HBpin bei der Hydroborierung^[176] von Aminopropylvinylether^[177] oder Allylaminen^[178] und fluorierten Olefinen^[179]. Beispiele für Rhodium-katalysierte Hydroborierungsreaktionen mit anderen Boranreagenzien sind ebenso publiziert worden, finden jedoch auf Grund ihrer vergleichsweise hohen Kosten kaum Verwendung in der organischen Synthesechemie.^[49,180]

1.1.5.2 Diborierung

Durch Addition von Diboranen lassen sich C–C-Mehrfachbindungen diborylieren. Diese als Diborierungen bezeichnete Reaktion war vor der Entwicklung einer Metall-vermittelten Variante stark in ihrer Anwendung und somit in ihrer Bedeutung eingeschränkt. Der Grund dafür war, dass die kommerziell erhältlichen und stabilen Tetra(alkoxy)diborane $B_2(OR)_4$ nicht mit ungesättigten Verbindungen zur Reaktion gebracht werden konnten. Übergangsmetall-Verbindungen ermöglichten erstmals die gewünschte Aktivierung, wobei abermals Boryl-Komplexe als Zwischenstufe postuliert werden. Belegt wurde dies anhand stöchiometrischer Reaktionen von *cis*-[Pt(Bcat)₂(PPh₃)₂] mit Alkinen bzw. der katalytischen Umsetzungen von Alkinen und B_2cat_2 in Gegenwart ebendieses Platin-Komplexes, die zur Bildung von *cis*-1,2-Diboroalkenen führen.^[181–185] Die Addition von B_2cat_2 findet bei der Platin-vermittelten Diborierungsreaktion schneller als die von B_2pin_2 statt. Für den Verlauf der Reaktion wird ein Mechanismus postuliert, der die oxidative Addition von Diboran, die Alkininsertion in eine M–B-Bindung sowie eine reduktive Eliminierung unter Bildung einer C–B-Bindung beinhaltet. Studien weisen ferner darauf hin, dass eine Phosphan-dissoziation während der Reaktion erfolgt.^[183]

Rhodium-Verbindungen scheinen keine geeigneten Katalysatoren für Diborierungsreaktionen darzustellen.^[186–188] Bei der Reaktion von 1-Octin mit B_2pin_2 in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators wird das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von lediglich 1 % erhalten.^[185] Wie beschrieben wird bei der stöchiometrischen Umsetzung des Komplexes [Rh](Bcat)₂(Cl)(PPh₃)₂ (**5**) mit einem Alken ein Produktgemisch erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden im Hinblick auf eine Diborierung bei der katalytischen Reaktion von Styrol-Derivaten mit B_2cat_2 in Gegenwart verschiedener Rhodium(I)-Komplexe beobachtet. Hierbei wurden bis zu neun verschiedene organische Produkte, zu denen auch $ArCH_2C(Bcat)_3$ zählt, identifiziert.^[186,187] Das Problem besteht darin, dass nach der Insertion des Alkens in eine M–B-Bindung eine reduktive Eliminierung unter Bildung einer neuen B–C-Bindung nicht

ausreichend gegenüber einer β -H-Eliminierungsreaktion bevorzugt ist. Dies führt anstatt zu der gewünschten Diborierungsreaktionen erneut zu Hydroborierungs-, dehydrogenative Borylierungs- und Hydrierungsschritten. Durch Verwendung von Gold(I)-^[186,189] und Platin(0)-Verbindungen^[190,191] kann das Ablaufen von β -H-Eliminierungsreaktionen größtenteils vermieden werden.

Im Hinblick auf eine Addition von B-X-Verbindungen an ungesättigten Verbindungen wurden in den letzten Jahren immer wieder innovative Untersuchungen publiziert. So wird von Horváth, Gladysz *et al.* von einer umweltfreundlichen Hydroborierung, die in einer fluorierten Phase durchgeführt wird und die Rückgewinnung des Katalysators ermöglicht, berichtet.^[192] Ferner konnten Beispiele für Silyl-, Stannyl- und Sulfanylborierungen demonstriert werden.^[193] Allen Katalysen ist gemein, dass intermediär gebildete Metallboryl-Komplexe anscheinend eine wichtige Rolle spielen.

1.1.5.3 C–H-Borylierung

Kontrollierte C–H-Bindungsaktivierungs- und Funktionalisierungsreaktionen sind von großer Bedeutung in der Synthesechemie, da sie es ermöglichen, kostengünstige und in großen Mengen zugängliche Kohlenwasserstoffe in einem Schritt in synthetisch wertvolle, gezielt funktionalisierte Produkte zu überführen. Im Falle der Übergangsmetall-katalysierten Borylierungsreaktionen unter C–H-Bindungsaktivierung stellt dies einen eleganten, effizienten, ökonomischen und ökologisch wertvollen Weg zur Herstellung von Organoboronsäuren bzw. deren Ester dar. Dies liegt u. a. darin begründet, dass die Umwandlung einer C–H- in eine C–B-Bindung sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt ist. Dass es überhaupt möglich ist, die C–H-Bindung zu spalten und eine C–B-Bindung zu generieren, wird auf die Eigenschaften des Borylliganden in der intermediär gebildeten aktiven Übergangsmetall-verbindung zurückgeführt, also auf seine starke σ -Donor-Fähigkeit und auf sein unbesetztes Orbital, welches zu einem energetisch sehr niedrigen LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) führt.^[194]

Ein Vorteil der Metall-vermittelten C–H-Bindungsfunktionalisierung ist, dass sie zum Teil Regioselektivitäten ermöglicht, die auf anderem Wege nicht oder nur schwer zu erzielen sind. So sind auf traditionellem Wege bei der Funktionalisierung von Aromaten mittels aromatischer Substitution in vielen Fällen elektronische Effekte die dominierenden Faktoren, während bei Metall-vermittelten C–H-Borylierungsreaktionen im Allgemeinen sterische Effekte überwiegen. Die Anforderung an den Katalysator bei Borylierungsreaktionen sind

1. Einleitung

neben einer hohen Regioselektivität^[195] eine hohe Chemoselektivität bzw. eine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und eine Kompatibilität mit Heteroatomen. Überdies hinaus sind hohe Umsatzzahlen bei geringer Katalysatormenge, d. h. hohe *Turnover Numbers* erstrebenswert. Der Katalysator oder dessen Vorläufer sollte robust und gut handhabbar sein, die Reaktionen bei milden Bedingungen relativ schnell ablaufen und als Borylierungsreagenzien sollten kommerziell und preiswert erhältliche, stabile Boranen oder Diborane wie HBpin, HBcat, B₂pin₂ oder B₂cat₂ verwendet werden können.

Die erste katalytische C–H-Borylierung eines Alkans wurde von Hartwig *et al.* beschrieben. Demnach führt die Bestrahlung einer Lösung von B₂pin₂ in einem Alkan als Lösungsmittel sowie als Substrat in Gegenwart von [Cp*Re(CO)₃] in einer CO-Atmosphäre zur Bildung der entsprechenden Alkylboronsäureester (Abb. 20). Dabei wird ferner HBpin gebildet, welches unter diesen Bedingungen nicht als Borylierungsreagenz fungiert. Die Reaktivität des Rhenium-Komplexes ist gegenüber primären C–H-Bindungen größer als gegenüber sekundären.^[196] Bei der Verwendung von sekundären Alkanen kann eine metallkatalysierte Isomerisierung zu *n*-Alkanen beobachtet werden.^[197]

Mit den Rhodium-Komplexen [Cp*Rh(η⁴-C₆Me₆)] und [Cp*Rh(C₂H₄)₂] ist unter thermischen Bedingungen eine C–H-Borylierungsreaktion von Alkanen möglich (Abb. 20). Bei 150 °C und unter Verwendung von B₂pin₂ findet auch in diesem Fall regiospezifisch die Aktivierung an einem terminalen Kohlenstoffatom statt. Zu beachten ist jedoch, dass aus einem Äquivalent Diboran formal zwei Äquivalente des 1-Borylalkans generiert werden. Dass unter diesen Bedingungen HBpin ebenfalls als Borylierungsreagenz Verwendung finden kann,

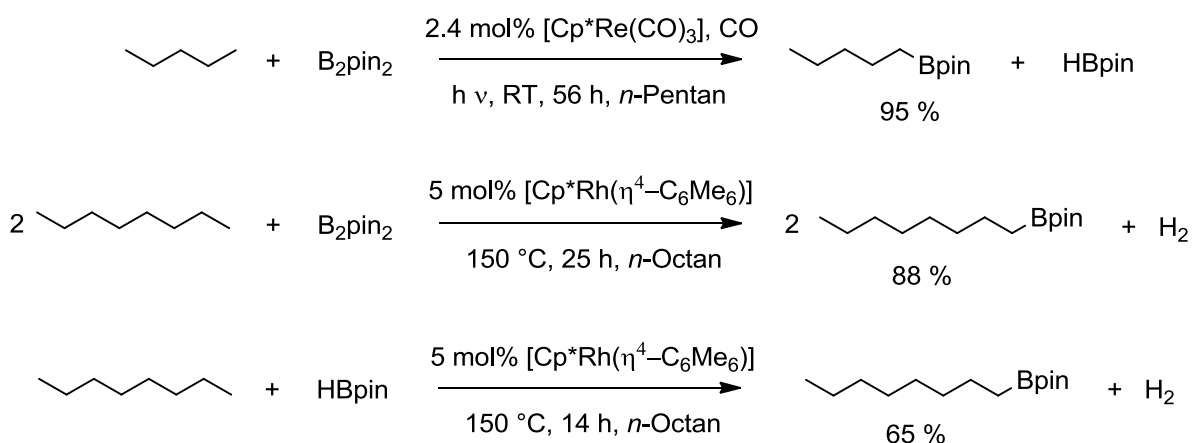


Abb. 20: Beispiele für die katalytische C–H-Borylierung von Alkanen.^[73,197]

⁵ Eine Iridium-katalysierte Borylierung von sekundären C–H-Bindungen konnte erstmals durch die Verwendung von cyclischen Ethern erreicht werden.^[550]

wurde durch eine unabhängige katalytische Reaktion mit HBpin belegt.^[73] Die Bandbreite an Substraten konnte auf Alkylamine, -fluoride, -ether und Acetale erweitert werden. Die Aktivierung erfolgt immer an der primären C–H-Bindung. Eine Präferenz für eine Aktivierung in α -Position zu dem Heteroatom konnte nicht beobachtet werden.^[198]

Unter anderem auf der Grundlage eines gezielt hergestellten Rhodiumboryl-Komplexes und dessen Fähigkeit, als Intermediat im katalytischen Borylierungsprozess zu agieren, sowie von theoretischen Studien wurde der in Abb. 21 dargestellte Mechanismus formuliert, der auf einem Rh(III)-Rh(V)-Zyklus beruht.^[199] Nach der oxidativen Addition von B₂pin₂ oder HBpin (Y-Bpin) an einen Rhodium(III)-Komplex findet die reduktive Eliminierung von HBpin oder H₂ (Y-H) statt. Die Umsetzung von HBpin erfolgt dabei vermutlich erst, wenn der Großteil an B₂pin₂ verbraucht wurde. Die anschließende oxidative Addition eines Alkans führt zu einem Rhodium(V)-Intermediat, das einen Alkylboronsäureester reduktiv eliminiert, so dass die Rhodium(III)-Spezies regeneriert wird. Die am Anfang der Katalyse stattfindende Reaktion eines Alkans mit Diboran erzeugt ausgehend von einer C–H- (98 kcal/mol) und einer B–B-Bindung (104 kcal/mol) eine C–B- (112 kcal/mol) und eine B–H-Bindung (111 kcal/mol). Die neu gebildeten Bindungen sind um 21 kcal/mol stabiler als die der Ausgangsverbindungen. Ebenfalls thermodynamisch begünstigt, jedoch weniger stark exotherm (7 kcal/mol) ist der zweite Teil der Katalyse, bei dem ein Alkan und HBpin reagiert. Hierbei kommt es zur

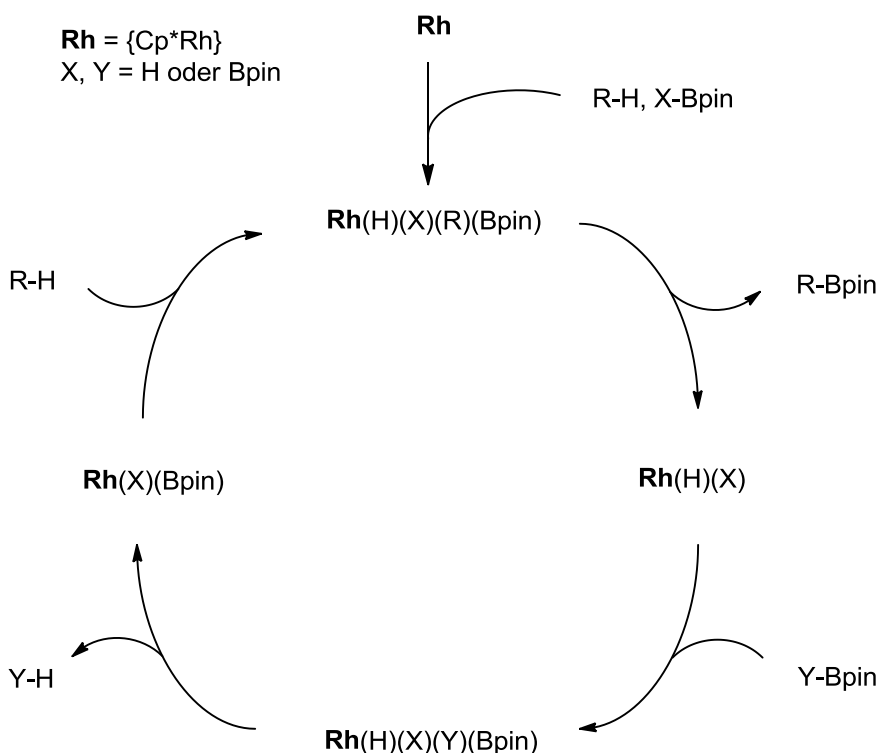


Abb. 21: Postulierter Mechanismus für die {Cp*Rh}-katalysierte C–H-Borylierung von Alkanen.^[199]

1. Einleitung

Spaltung einer C–H- und einer B–H-Bindung und zur Bildung einer weiteren C–B- und einer H–H-Bindung (104 kcal/mol).^[151] Hartwig *et al.* vermuten auf der Grundlage von DFT-Rechnungen, dass an der C–H-Bindungsspaltung des Alkans das p-Orbital des Boratoms beteiligt ist und dass diese über einen σ -Bindungsmetatheseschritt verläuft, der durch B–H-Wechselwirkungen stabilisiert wird. Die C–B-Bindungsbildung erfolgt abermals über einen σ -Bindungsmetatheseschritt und ist tendentiell als schnell einzustufen.^[72]

Leichter als die C–H-Bindungsaktivierung unter Bildung von Metallalkyl-Komplexen ist im Allgemeinen die Aktivierung unter Bildung von Metallaryl-Komplex. Das erste katalytische Beispiel^[33] für eine aromatische C–H-Borylierungsreaktion wurde von Smith *et al.* veröffentlicht und beinhaltet die Verwendung von phosphanhaltigen {Cp*Ir}-Komplexen.^[200,201] Noch heute gelten Iridium-Komplexe als die effektivsten Katalysatoren für Borylierungsreaktionen von Aromaten und Heteroaromaten unter C–H-Bindungsaktivierung. Ihre Aktivität zeigte sich bereits im Jahre 2002 bei der Reaktion von Benzol mit HBpin in Gegenwart von jeweils 0.02 mol% [Cp*Ir(η^5 -C₉H₇)(COD)] und 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) bei 150 °C (TON = 4500, Abb. 22).^[25] Werden anstelle eines Alkylphosphans flache, stark elektronendonierende 2,2'-Bipyridin (bpy)-Liganden sowie als Komplexvorläufer [Ir(Cl)(COD)]₂ verwendet, können aromatische C–H-Borylierungsreaktionen mit B₂pin₂ bei 80 °C durchgeführt werden.^[26] Auch in diesem Fall werden beide Bpin-Gruppen des Diborans auf Substratmoleküle übertragen. Alternativ kann HBpin als Borylierungsreagenz in der Katalyse eingesetzt werden. Das Katalysatorsystem [Ir(Cl)(COD)]₂/bpy toleriert verschiedenste funktionelle Gruppen. Bei der Untersuchung von substituierten Aromaten^[25] zeigte sich, dass mono-substituierte Aromaten ein Gemisch an in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung funktionalisierten Aromaten lieferten. Da das Produktverhältnis des *meta*- und *para*-Isomers von 2 : 1 auf eine statistischen Verteilung hindeutet und das Isomer, das in *ortho*-Stellung boryliert ist, in sehr geringen Mengen gebildet wird, werden kinetische bzw. sterische Gründe angeführt. Elektronische Effekte haben keinen signifikanten Einfluss auf die Regiochemie^[195], auch wenn bei elektronenziehenden Gruppen am Aromaten die Reaktionszeit herabgesetzt sein kann. Die sterischen Faktoren führen ferner dazu, dass die Borylierung von 1,3-substituierten Aromaten in *meta*-Stellung erfolgt (Abb. 22). In der heutigen Zeit kommt vorwiegend das System [Ir(X)(COD)]₂ (X = Cl, OMe)/4,4'-Di-*tert*-butylbipyridin (dtbpy)^[202,203] zum Einsatz, welches in einigen Fällen eine katalytische Durchführung bei Raumtemperatur, den Einsatz eines geringen Überschusses an Aromat und die Verwendung von Hexan oder Octan als inertes Lösungsmittel ermöglicht, was aus ökonomischer Sicht sehr von Vorteil ist. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass auch bei der Verwendung von HBpin, welches vor

allein in früherer Zeit kostengünstiger als B_2pin_2 zu erwerben war, gute Ergebnisse erzielt werden können. Ferner hat sich das Katalysatorsystem im Besonderen bei der Borylierung von Heteroaromaten profiliert, deren Selektivität mehr von elektronischen Faktoren beeinflusst ist (Abb. 22).^[204,205] Auf diese Weise gelingt die Synthese von in 2-Position borylierten fünfgliedrigen Heteroaromaten wie Pyrrol, Furan, Thiophen bzw. von Benzopyrrol, -furan und -thiophen.^[206] Im Falle der ersten Substratgruppe tritt in geringen Mengen die Bildung von 2,5-Bis(boryl)heteroaromaten^[207] auf. Mittels sterischer Hinderung durch Substitution des Pyrrols in 1-Position kann die Regiochemie so beeinflusst werden, dass die Funktionalisierung selektiv in 3-Position erfolgt.^[208] Bei sechsgliedrigen Heteroaromaten wie Pyridin zeigt sich sowohl eine geringere Reaktivität als auch Selektivität. Bemerkenswert ist, dass ein Gemisch an in 3- und 4-Position borylierten Pyridin-Derivaten im Verhältnis von 2 : 1, jedoch kein in 2-Position boryliertes Isomer erhalten wird, obwohl nach experimentellen Beobachtungen bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen mit Heteroaromaten eine C–H-

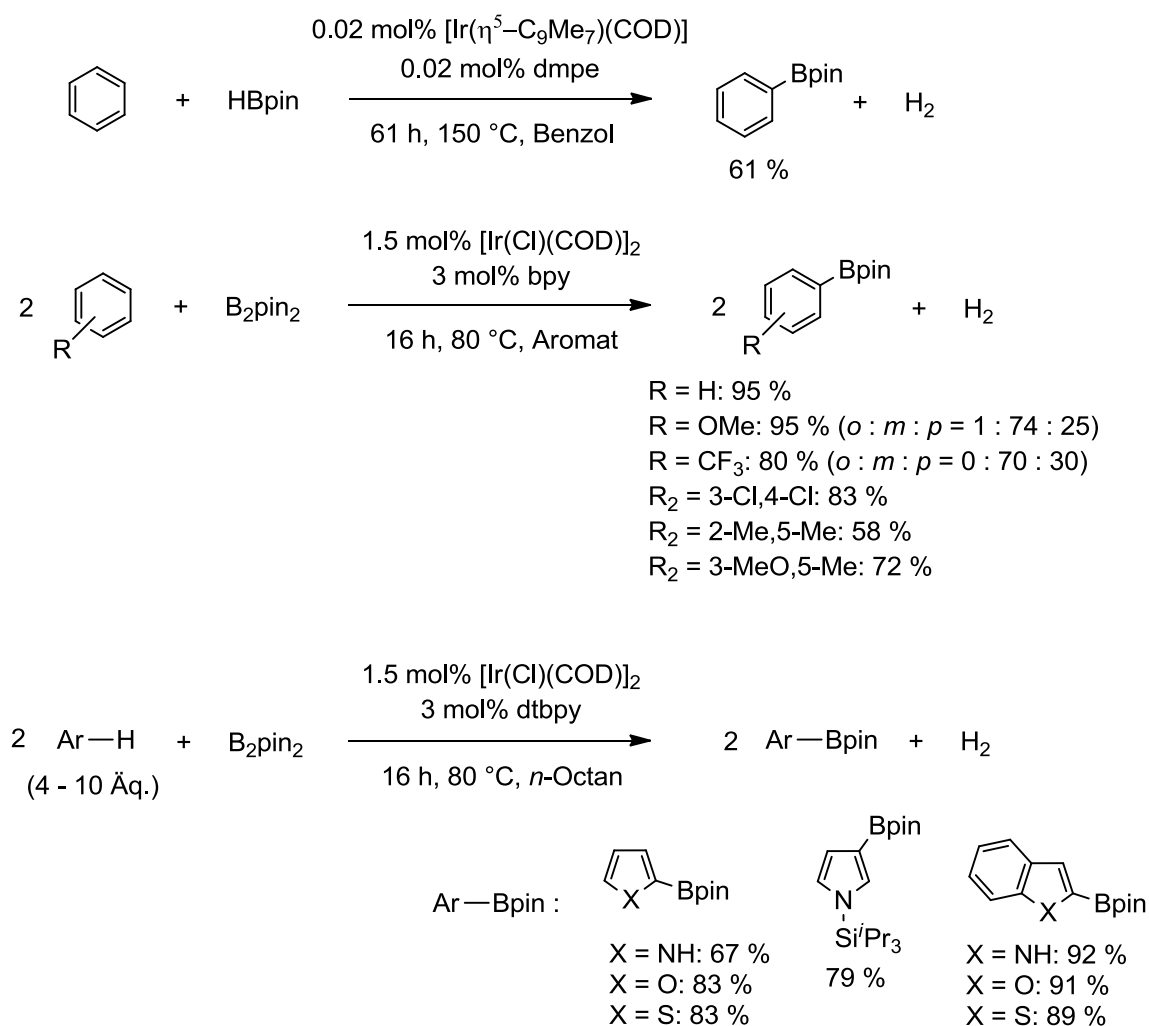


Abb. 22: Beispiele für die katalytische C–H-Borylierung von Aromaten.^[25,26,202–208]

1. Einleitung

Bindungsaktivierung am α -Kohlenstoff energetisch favorisiert ist. Dies wird mit einer Koordination des Pyridin-Stickstoffatoms am Metallzentrum begründet, welche in anderen Arbeiten auch gezielt zur Blockierung ausgenutzt wird.

Mechanistische und experimentelle Studien weisen darauf hin, dass der Verlauf der Iridium-katalysierten aromatischen Borylierung via C–H-Bindungsaktivierung analog zu dem der Rhodium-vermittelten Borylierung von Alkanen verläuft. Hierfür wird wiederum ein Ir(III)-Ir(V)-Zyklus postuliert (Abb. 23). DFT-Rechnungen deuten allerdings darauf hin, dass die

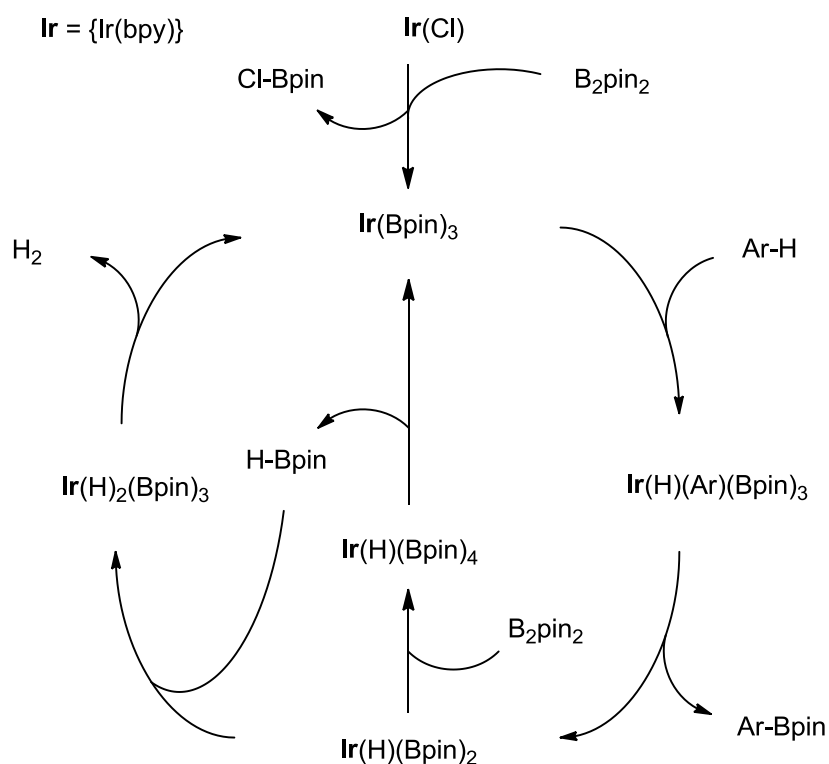


Abb. 23: Postulierter Mechanismus für die $\{\text{Ir}(\text{bpy})\}$ -katalysierte C–H-Borylierung von Aromaten.^[120]

C–H-Bindungsspaltung am Aromaten eher einem oxidativen Additionsschritt als einem σ -Bindungsmetatheseschritt entspricht.^[120] Nach der Generierung eines Iridiumtris(boryl)-Komplexes findet folglich die oxidative Addition des Aromaten und die reduktive Eliminierung des Arylboronsäureesters statt (Abb. 23). Der erhaltene Bis(boryl)hydrido-Komplex addiert oxidativ ein Diboranmolekül, woraufhin die Eliminierung von HBpin eintritt. Auf diese Weise wird wieder der Iridiumtris(boryl)-Komplex erzeugt. Dieser wird ebenfalls regeneriert, wenn eine Reaktion des Borans mit dem Bis(boryl)hydrido-Komplex sowie eine anschließende Eliminierung von H_2 erfolgt.^[120]

Auffallend ist, dass bei fast allen aromatischen C–H-Borylierungsreaktionen Bpin-haltige Reagenzien zum Einsatz kommen.⁶ Anstelle von Iridium-Komplexen gelangen aromatische C–H-Borylierungsreaktionen ebenfalls mit Komplexen anderer Metalle wie $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]$ ^[197] und $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ ^[73,201,208]. Bei der Rhodium-katalysierten Reaktion, die unter ähnlich harschen Bedingungen wie die Aktivierung von Alkanen erfolgt, konnten zwar höhere Umsatzzahlen bestimmt werden, jedoch war im Vergleich zu der bei milden Bedingungen ablaufenden Iridium-vermittelten Reaktion die Selektivität geringer.^[209]

Der Rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{N}_2)]$ kann als Katalysator für die Umsetzung von HBpin in Benzol bei 140 °C dienen, die Phenylboronsäurepinacolester liefert. Werden jedoch Alkylbenzole eingesetzt, findet überraschenderweise zum größten Teil eine Borylierung an den alkylischen Substituenten statt (Abb. 24).^[67] Beispielsweise werden bei der Umsetzung von HBpin in Toluol bei 140 °C PhCH_2Bpin und $\text{PhCH}(\text{Bpin})_2$ sowie lediglich zu etwa 15 % Produkte erhalten, die durch eine Funktionalisierung der aromatischen C–H-Bindungen entstehen. Die Bildung des diborylierten Toluol-Derivats in – unter Berücksichtigung des Überschusses an Substrat – relativ hohen Mengen deutet darauf hin, dass die Substitution durch eine Bpin-Einheit eine weitere Funktionalisierung der benzyliischen C–H-Bindungen begünstigt.

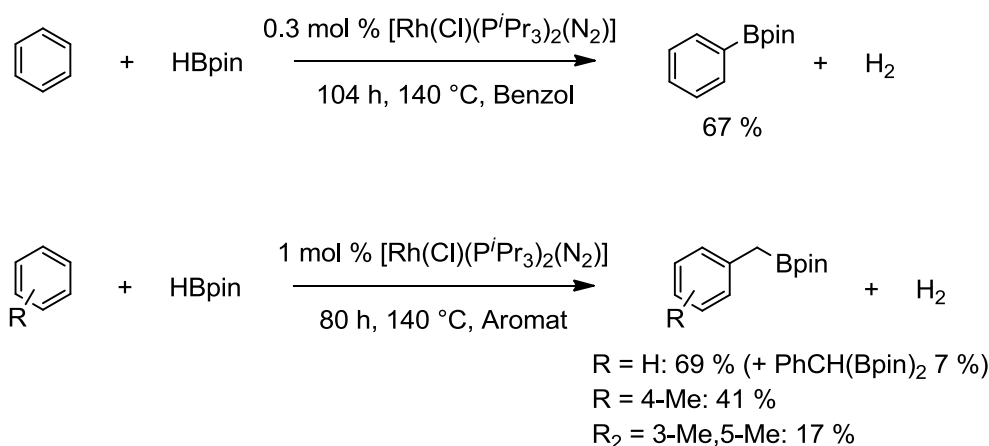


Abb. 24: Aromatische und benzyliche C–H-Borylierung Unter Verwendung von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2(\text{N}_2)]$ als Katalysator.^[67]

Anhand von experimentellen Befunden und DFT-Rechnungen^[210] konnte der in Abb. 25 dargestellte Mechanismus formuliert werden. Demnach ist die aktive Spezies der Hydrido-

⁶ Im Jahre 2009 wurden ebenfalls Iridium-katalysierte aromatische C–H-Borylierungsreaktionen mit 1,8-Naphthalendiaminoboran^[551,552] und Bis(catecholato)diboran^[118] publiziert. Beide Reagenzien weisen jedoch eine geringere Reaktivität als Bpin-Verbindungen auf.

1. Einleitung

Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, der oxidativ die C–H-Bindung der Methylgruppe des Toluols addiert, welches zu der Bildung eines η^3 -Benzyl-Komplexes führt. Dieser reagiert mit HBpin zu einem Rhodium(III)-Komplex, von dem reaktiv unter Bildung einer C–B-Bindung PhCH_2Bpin eliminiert wird. Dabei wird die aktive Spezies zurückerhalten. Bei diesem Katalyseprozess wird somit – im Gegensatz zu der $\{\text{Cp}^*\text{Rh}\}$ -katalysierten C–H-Bindungsaktivierung von Alkanen oder der $\{\text{Ir}(\text{bpy})\}$ -katalysierten C–H-Bindungsaktivierung von Aromaten – ein Rh(I)-Rh(III)-Zyklus postuliert. Auch wenn diese Selektivität bei der C–H-Borylierungsreaktion außergewöhnlich ist, sollte erwähnt sein, dass die gleiche Chemo-selektivität bei Verwendung von Pd/C erzielt werden kann.^[211]

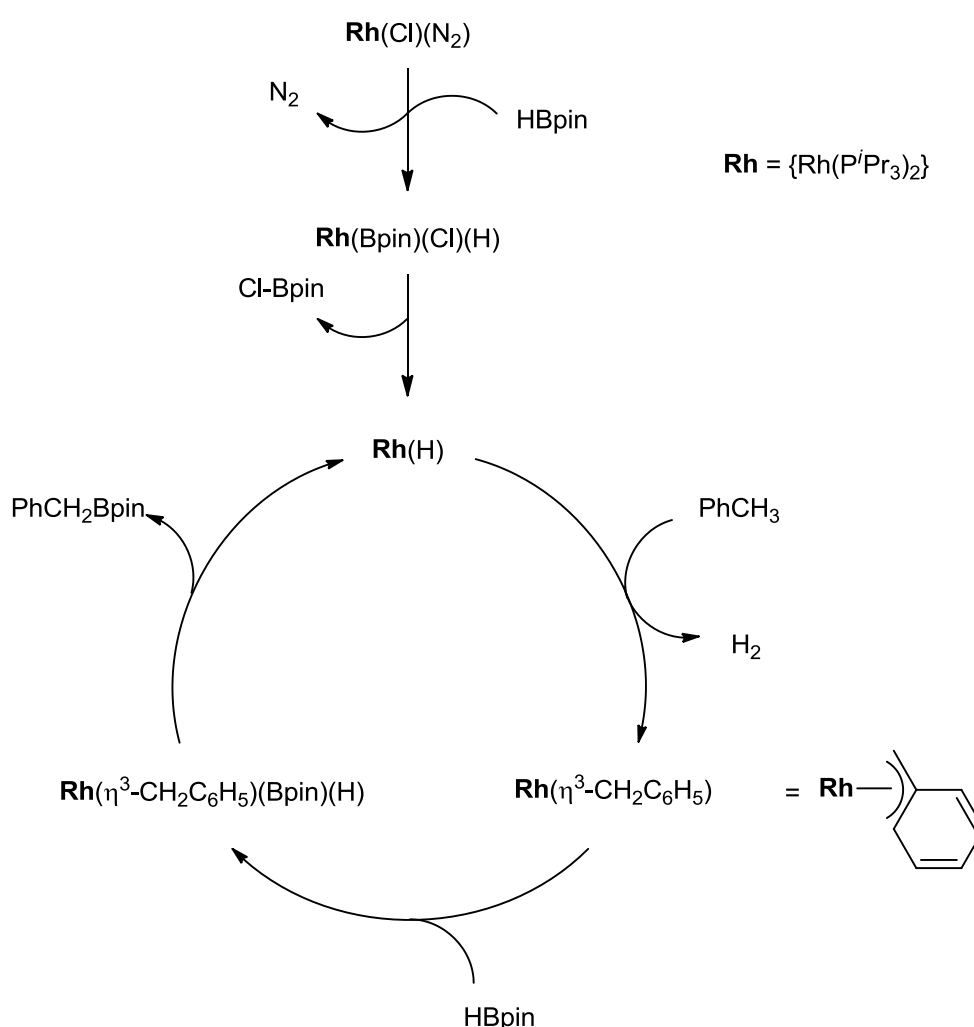


Abb. 25: Postulierter Mechanismus für die $\{\text{Rh}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\}$ -katalysierte benzyliche C–H-Borylierung von Toluol.^[210]

Metall-vermittelte C–H-Borylierungsreaktionen finden z. B. Anwendung in der Postfunktionalisierung von Polymeren^[212–215] und werden bei Eintopfreaktionen eingesetzt. So konnte die Iridium-katalysierte C–H-Borylierungsreaktion von Aromaten mit der

Oxidation mittels Oxon,^[216] mit der Palladium-katalysierten Buchwald-Kupplung mittels Aminen,^[217] mit der Kupfer-vermittelten Halogenierung mittels CuCl_2 oder CuBr_2 ,^[218] mit der Kupfer-katalysierten Chan-Lam-Aminierung mittels Alkylaminen^[219] sowie mit der Kupfer-vermittelten Cyanierung mittels $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ^[220] verbunden werden. Die Verknüpfung der Iridium-katalysierten, aromatischen C–H-Bindungsaktivierung mit Nickel- oder Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen^{[203][25,221–225]} ist auf Grund der Vielfältigkeit an zugänglichen Produkte besonders hervorzuheben. Ähnliches gilt z. B. für die Verknüpfung der Hydroborierungsreaktion von α,β -ungesättigten Estern mit einer anschließenden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[226] Für die Darstellung von Arylboronsäuren oder Kaliumaryl-trifluorboraten ausgehend von nicht funktionalisierten Aromaten hat sich die aromatische C–H-Borylierungsreaktion in Verbindung mit der Umsetzung mit einer wässrigen NaIO_4 -Lösung bzw. mit KHF_2 bewährt.^[227]

1.1.6 Synthese und Verwendung von Organoboronsäureestern

Organoborverbindungen, also organische Moleküle mit einer sp^2 -hybridisierten BX_2 -Gruppe, stellen auf Grund ihrer Anwendung in verschiedensten Gebieten eine wichtige Substanzklasse in der Chemie dar. Boronsäuren sowie ihre Ester werden als Ausgangsverbindungen in vielen Reaktionen der modernen organischen Chemie verwendet, wozu auch C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen zählen.^[228,229] Klassischer Weise werden zur Synthese von Arylboronsäuren Organomagnesium- oder Organolithiumverbindungen verwendet, die mit einem elektrophilen Borsäuretrialkylester umgesetzt werden (Abb. 26). Bei der Darstellung des Grignard-Reagenzes werden jedoch polare funktionelle Gruppen nicht toleriert und

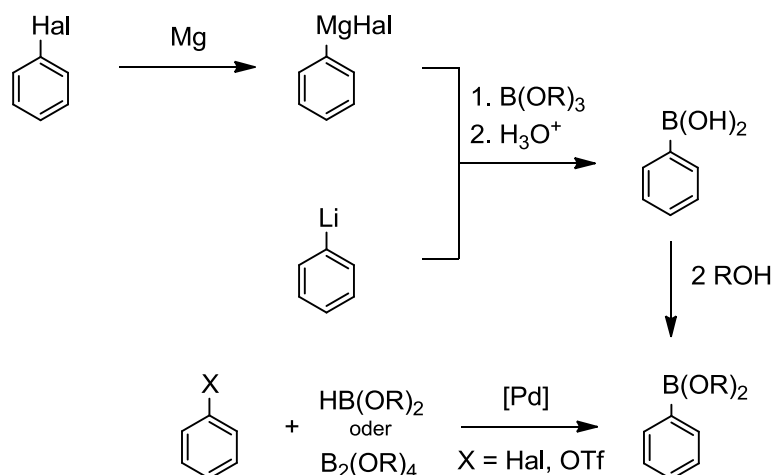


Abb. 26: Allgemeine Darstellungsmethoden für Arylboronsäureester.

1. Einleitung

zunächst einmal muss das entsprechende Halogenid zugänglich sein. Bei der Synthese von Organolithiumverbindungen stellen acide Protonen in der Ausgangsverbindung ein Problem dar. Im Anschluss an die Reaktion mit Borsäureestern der allgemeinen Form $B(OR)_3$, wobei der Rest R meist eine Methyl- oder *iso*-Propylgruppe ist, folgt eine Hydrolyse unter sauren Bedingungen. Die entstehenden Boronsäure-Derivate können mit Alkoholen oder Diolen unter basischen Bedingungen zu den gewünschten Estern umgesetzt werden. Ein direkter Weg zur Herstellung von Organoboronsäureestern stellt die metallkatalysierte Kupplung von Halogeniden oder Triflaten mit Di(alkoxy)boranen oder Tetra(alkoxy)diboranen, im letzteren Fall auch Miyaura-Borylierung genannt, dar (Abb. 26). Als Nebenreaktionen können unter Bildung von Biarylverbindungen Kreuzkupplungsreaktionen^[230] oder Hydrodehalogenierungsschritte auftreten^[102]. Der eleganteste und ökonomischste Weg ist die im Kapitel "1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen" vorgestellte metallkatalysierte C–H-Borylierungsreaktion. Die Synthese von Alkyl- und Vinylboronsäureestern erfolgt in der Synthesechemie in den meisten Fällen durch die Hydroborierung von ungesättigten Verbindungen. Für deren Entdeckung wurde im Jahre 1979 der Nobelpreis an Brown verliehen.^[231]

Die C–B-Bindung ist allgemein stabil, allerdings leicht zu oxidieren.^[232] Die Ester sind auf Grund ihrer geringeren Reaktivität im Vergleich zu ihren entsprechenden Boronsäuren leichter handhabbar. Ihre geringere Reaktivität hat jedoch zur Folge, dass sie in Folgeumsetzungen schwerer zur Reaktion gebracht werden können. Beispielsweise wurde gezeigt, dass der Transmetallierungsschritt bei Palladium-katalysierten Reaktionen mit Boronsäurepinacolestern langsamer als mit Boronsäuren verläuft. Boronsäuren und die sterisch weniger gehinderten Catecholatorbonsäureester zeigen jedoch eine ähnlich hohe Reaktivität.^[232–234] Nichtsdestotrotz gibt es eine Vielzahl an möglichen Folgereaktionen, die es ermöglichen, die $B(OR)_2$ -Gruppe in den Organoboronsäureestern in eine andere funktionelle Gruppe zu überführen. So lassen sich aus Kohlenstoff-Bor-Bindungen z. B. C–C-, C–N- und C–O-Bindung, aber auch Kohlenstoff-Halogen-Bindungen generieren. In Abb. 27 ist beispielhaft dargestellt, für welche Reaktionen Arylboronsäureester verwendet werden können und welche Bandbreite an funktionellen Gruppen sich dadurch in ein Substrat einführen lässt. Zum einen sind Arylboronsäuren und Kaliumaryltrifluorborate darstellbar und zum anderen können Arylalkohole (durch eine Oxidationsreaktion), Aryl ether (mittels einer Chan-Lam-Evans-Veretherung nach einer Oxidationsreaktion), Arylamine (mittels einer Chan-Lam-Aminierung), Arylnitile (über eine Cyanierung), Arylhalogenide oder Benzylamine (mittels einer Petasis-Reaktion, auch Boronsäure-Mannich-Reaktion genannt,)

synthetisiert werden. Hervorzuheben ist die Verwendung von Boronsäureestern in der Palladium-vermittelten Suzuki-Miyaura-Reaktion.^[235–237] Für die Entdeckung der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wurde im Jahre 2010 der Nobelpreis verliehen. Dies bringt bereits die große Bedeutung dieser Reaktionsart zum Ausdruck. Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung ist einerseits auf Grund der Zugänglichkeit, der Handhabbarkeit sowie der Ungiftigkeit der Organoborverbindungen und andererseits auf Grund der Kompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen eine der bedeutendsten unter den C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen. Nachteilig ist aber, dass basische Bedingungen und erhöhte Temperaturen vonnöten sind.

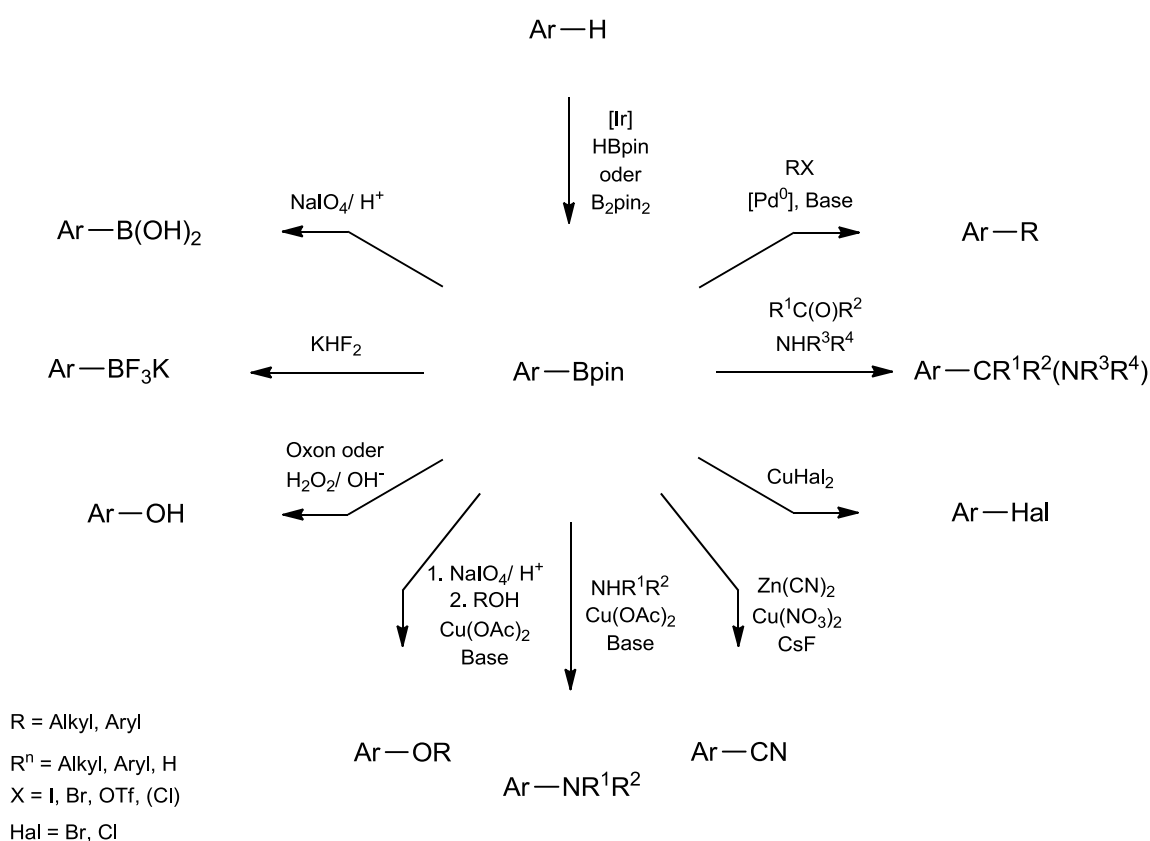


Abb. 27: Beispiele für Reaktionen von Arylboronsäureestern in der Synthesechemie.

Ein ähnliches Bild der vielseitigen Verwendbarkeit ergibt sich für Alkylboronsäureester. Besondere Erwähnung sollte hier die Möglichkeit der Homologisierung finden. Diese beinhaltet die Bildung eines Boratanions und die Wanderung der Alkylgruppe vom Boratom zur insertierenden CH_n-Einheit. Je nach Wahl der folgenden Reaktionsbedingungen können auf diese Weise zum Beispiel Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren generiert werden (Abb. 28). Werden enantiomerenreine Boronsäureester, die z. B. ausgehend von Styrol-Derivaten

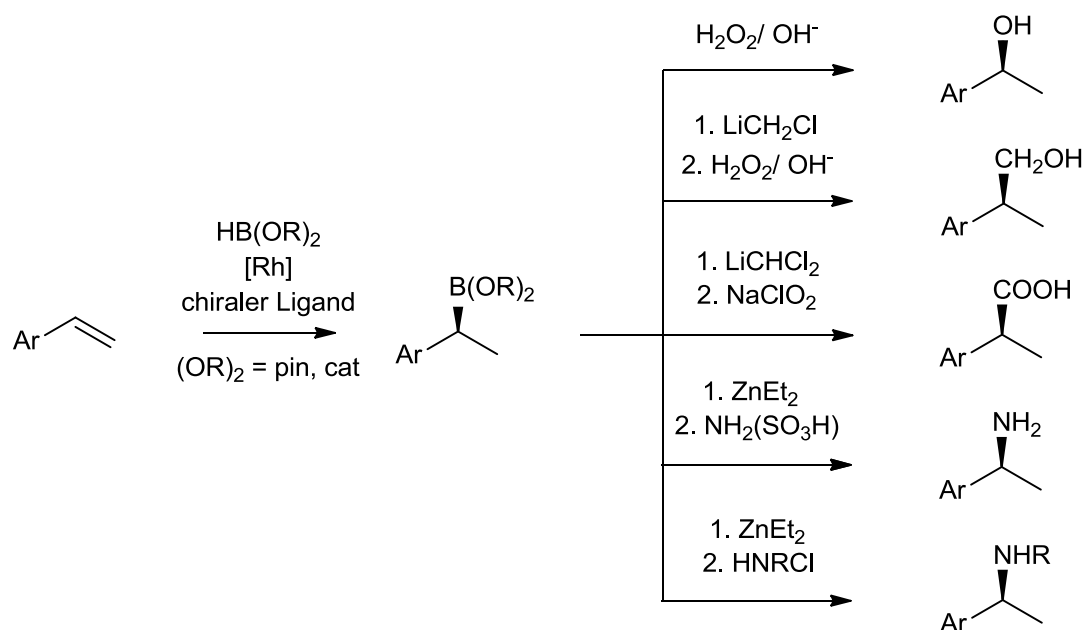


Abb. 28: Beispiele für Reaktionen von Alkylboronsäureestern in der Synthesechemie.

stereoselektiv durch eine metallkatalysierte Hydroborierungsreaktion mit chiralen Liganden darstellbar sind, verwendet, führen diese Umsetzungen zu keinem Stereoselektivitätsverlust.^[238] Dies gilt weiterhin für die Substitution der Borylgruppe gegen eine Hydroxyl-⁷ oder Aminogruppe. Ferner werden Alkylboronsäureester für Additions- und Reduktionsreaktionen mit Carbonylverbindungen eingesetzt, wobei die Verwendung der entsprechenden Alkylboronsäuren wesentlich häufiger vorzufinden ist.

⁷ Aus diesem Grund werden Orgaboboronsäuren auch als "Platzhalter" für Hydroxylgruppen betrachtet.

1.2 ZIELSTELLUNG

Das Ziel dieser Dissertationsarbeit ist zum einen die Entwicklung eines zuverlässigen und effizienten Syntheseweges zur Darstellung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in reiner Form, der sich in vorhergehenden Arbeiten bereits durch eine hohe Reaktivität ausgezeichnet hat. Zum anderen wird die gezielte Synthese ähnlicher Rhodium(I)-Boryl-Komplexe angestrebt. Durch die Variation der Substituenten an dem Boratom der Borylgruppen soll eine Einstellung des Reaktionsverhaltens der Komplexe hinsichtlich ihrer Selektivität und Aktivität erzielt werden, das in Vergleichsstudien untersucht werden soll.

Der Fokus der Arbeit liegt auf der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen. Von großem Interesse sind gezielte Aktivierungen von C–H- und N–H-Bindungen. Erstrebenswert ist darüber hinaus, die aktivierten Substrate im Sinne der Einführung einer $\text{B}(\text{OR})_2$ -Gruppe zu derivatisieren. Insbesondere sollen Strategien zur Darstellung borylierter Verbindungen entwickelt werden, die entweder auf anderem Wege nicht bzw. nur schwer zugänglich sind oder bisher unbekannt sind. Basierend auf den Ergebnissen der stöchiometrischen Umsetzungen ist die Entwicklung einer Funktionalisierung sehr wünschenswert, die auf katalytischem Wege einen Zugang zu den Boronsäure-Derivaten ermöglicht. Dies würde eine effiziente Syntheseroute zur Darstellung wertvoller Synthesebausteine bedeuten.

Weiterhin soll das Augenmerk auf der Reaktivität von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen gegenüber ungesättigten Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{X}$ -Bindung ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{C}$) und der Identifizierung metallorganischer Reaktionsprodukte als mögliche Intermediate bei metallkatalysierten Hydro- und Diborierungsreaktionen liegen. In diesem Kontext sind auch Untersuchungen von Interesse, die das Reaktionsverhalten gegenüber CO_2 und CS_2 beleuchten.

1. Einleitung

2. ERGEBNISSE & DISKUSSION

2.1 SYNTHESE VON RHODIUM(I)-BORYL-KOMPLEXEN

2.1.1 Neue Syntheserouten zur Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)

2.1.1.1 Kenntnisstand zur Darstellung von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen

Der Arbeitsgruppe um Marder gelang im Jahre 1997 die Synthese des ersten zweifelsfrei charakterisierten und röntgenkristallographisch bestätigten Rhodium(I)-Boryl-Komplexes (s. Kapitel "1.1.3 Synthese und Struktur von Rhodiumboryl-Komplexen"): Der 18 VE-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PMe}_3)_4]$ (**32**) konnte durch die Umsetzung des Rhodium(I)-Methyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4]$ (**37**) mit B_2cat_2 synthetisiert werden (Abb. 6).^[32] Hierbei finden vermutlich nach der Dissoziation eines Phosphanliganden eine oxidative Addition des Diborans an das Metallzentrum und eine reduktive Eliminierung von MeBcat mit anschließender Phosphan-koordination statt. Nachteilig im Hinblick auf eine Verwendung dieses Trimethylphosphanhaltigen Rhodium-Komplexes in katalytischen Reaktionen ist zum einen die Notwendigkeit der Phosphandissoziation zur Substrataktivierung und zum anderen die Reaktion von **32** mit weiterem B_2cat_2 , die zu der Bildung des Tris(boryl)-Komplexes *fac*- $[\text{Rh}(\text{Bcat})_3(\text{PMe}_3)_3]$ (**16**) führt, der vermutlich in einer thermodynamischen Senke liegt. Von den Autoren in Aussicht gestellte stöchiometrische und katalytische Reaktivitätsstudien an dem Komplex **32** blieben aus.

Im eigenen Arbeitskreis erfolgte die Synthese des ersten 16 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**). Die Darstellung gelang ausgehend von den Komplexen $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**) oder $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**) in einer Umsetzung mit B_2pin_2 (Abb. 7).^[69,83] Erste Reaktionsstudien zeigten bereits, dass dieser nicht mit B_2pin_2 im Überschuss reagiert, so dass die Bildung eines Tris(boryl)-Komplexes nicht beobachtet wird. Weiterhin wurde dargelegt, dass dieser eine hohe Reaktivität gegenüber fluorierten Aromaten oder Benzol besitzt sowie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff aufweist. Dies steht zum einen im Gegensatz zu den Ergebnissen bezüglich des Verhaltens von **32** und macht zum anderen die Verwendung eines inerten Lösungsmittels wie Me_6Si_2 ⁸ und ein Arbeiten in Gefäßen aus Perfluoralkoxy (PFA)-Polymeren notwendig. Problematisch erwies sich bei der

⁸ Aus Arbeiten im eigenen Arbeitskreis geht hervor, dass die Si–Si-Bindung in Me_6Si_2 wesentlich schwerer als in anderen Disilanen zu aktivieren ist.^[553,554] Eine Aktivierung der C–H-Bindung der Methylgruppen wurde nicht beobachtet.

Herstellung des Boryl-Komplexes ausgehend von dem Phenoxido-Komplex **38**, dass der entstehende Borsäureester PhOBpin auf Grund seiner ähnlichen Löslichkeitseigenschaften nicht von der Rhodium-Verbindung **33** abgetrennt werden kann. Der Vorteil des zweiten Synthesewegs ausgehend von dem Fluorido-Komplex **39**^[83,86,87] besteht darin, dass das gebildete FBpin im Vakuum entfernt werden kann. Allerdings bereitet die Darstellung der Ausgangsverbindung **39** Schwierigkeiten, da diese zum einen zeitaufwendig ist und zum anderen nicht zuverlässig das gewünschte Produkt in hoher Reinheit liefert.

2.1.1.2 Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) ausgehend von $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**)

Im Hinblick auf die Entwicklung einer alternativen Syntheseroute zur Darstellung des bekannten Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) wurden verschiedene Rhodium(I)-Komplexe mit HBpin und B_2pin_2 umgesetzt. Als erfolgreich erwies sich dabei die zu der von Marder *et al.* analog durchgeführte Reaktion des Rhodium(I)-Methyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) mit B_2pin_2 (Abb. 29). Wird die Reaktion bei Raumtemperatur in Me_6Si_2 als inertes Lösungsmittel durchgeführt, lässt sich nach zwei Stunden der vollständige Umsatz zu dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** beobachten. Der Komplex **33** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert. Die Verbindung erzeugt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 16.5$ ppm (Literaturwert: $\delta = 15.1$ ppm)^[69] mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 151$ Hz. Dies weist auf ein dynamisches Verhalten bezüglich des intramolekularen Austausches der Phosphanliganden hin. Es wurde bereits gezeigt, dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -70 °C zwei Resonanzsignale im Verhältnis von 2 : 1 mit dem für einen quadratisch-planaren Komplex zu erwartenden Auf-

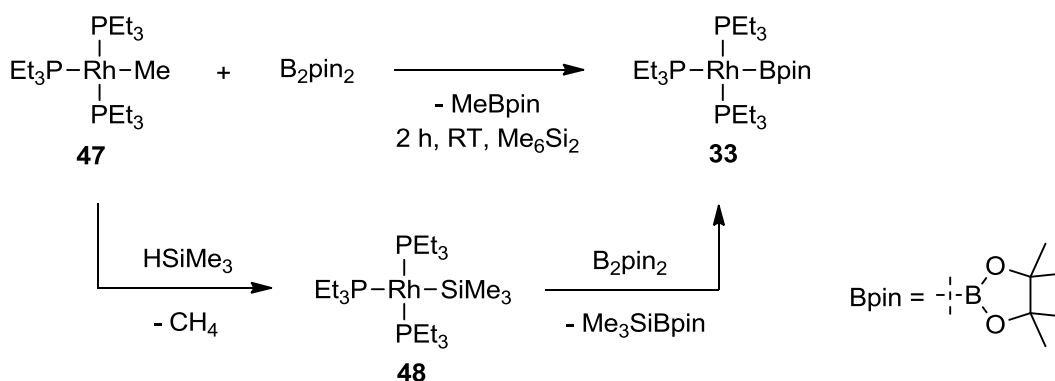


Abb. 29: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Methyl-Komplex **47** und B_2pin_2 .

spaltungsmuster erhalten werden.^[69] Für den Bpin-Liganden wurde im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 46.5$ ppm detektiert.^[69]

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs ausgehend von **47** zeigt, dass zwischenzeitlich der Rhodium(I)-Silyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{SiMe}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**48**) vorliegt, dessen Anteil abhängig von der Konzentration von **47** in der Lösung ist. Dieser weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 11.6$ ppm ein Dublett mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 155$ Hz auf. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstante sind vergleichbar mit den Silyl-Komplexen $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OMe})_3\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**49**, $\delta = 13.7$ ppm, $J_{\text{Rh,P}} = 144$ Hz) und $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**50**, $\delta = 13.6$ ppm, $J_{\text{Rh,P}} = 144$ Hz).^[123] Bei den beiden Komplexen **49** und **50** wurde abermals ein intramolekularer Austausch der Phosphan-Liganden mittels der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Messtemperaturen nachgewiesen.^[123] Für die Verbindung **48** in Lösung wird bei -50 °C im 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal detektiert. Die Temperatur, bei der dieses Signal in zwei Resonanzsignale aufspaltet, liegt jedoch unterhalb von -80 °C (bei 121.5 MHz) und konnte unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht erreicht werden. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet sich für **48** bei $\delta = 12.8$ ppm ein Multiplettresonanzsignal, dessen chemische Verschiebung mit der anderer SiMe_3 -haltiger Rhodium-Komplexe konform ist ($[\text{CpRh}(\text{SiMe}_3)_3\text{H}]$: $\delta = 16.4$ ppm, $[\text{CpRh}(\text{SiEt}_3)(\text{SiMe}_3)_2\text{H}]$: $\delta = 17.1$ ppm).^[239] Die Bildung des Komplexes **48** lässt sich mit der Anwesenheit geringer Mengen HSiMe_3 im Lösungsmittel erklären, die ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden und trotz des gasförmigen Aggregatzustands von Trimethylsilan nicht entfernt werden können. Bei einer stark verdünnten Lösung des Methyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) in HSiMe_3 -haltigem Me_6Si_2 wird nach einigen Stunden NMR-spektroskopisch die quantitative Bildung des Silyl-Komplexes **48** beobachtet.

In der Reaktionslösung bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) mit B_2pin_2 werden mittels einer GC-MS-Messung⁹ die Verbindungen MeBpin und Me_3SiBpin detektiert. Das Signal bei $\delta = 34.0$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum kann den zusammenfallenden Resonanzen von MeBpin (Literaturwert: $\delta = 33.5$ ppm)^[240,241] und Me_3SiBpin (Literaturwert für $\text{PhMe}_2\text{SiBpin}$: $\delta = 33.4$ ppm)^[242] zugeordnet werden. Der Nachweis beider Bpin-haltiger Verbindungen belegt, dass sowohl der Methyl-Komplex **47** als auch der Silyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{SiMe}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**48**) mit Diboran zu dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)

⁹ Im GC-Massenspektrum findet es sich bei Bpin-haltigen Verbindungen sehr häufig, dass der Fragmentierungs-peak mit einem gegenüber dem Molekülion um 15 reduzierten Masse-zu-Ladung-Verhältnis die höchste Intensität aufweist. Das Fragmention entsteht durch Abspaltung eines CH_3 -Radikals.

reagieren. Die Darstellung von **33** nach dieser Synthesestrategie kann ebenfalls in Cyclohexan als inertem Lösungsmittel durchgeführt werden, jedoch ist dann eine Reaktionszeit von sieben Stunden notwendig. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion über die Bildung des Silyl-Komplexes schneller verläuft. Grundsätzlich ist die Löslichkeit von B_2pin_2 in Cyclohexan höher als in Me_6Si_2 , was allerdings bei stöchiometrischen Ansätzen keine Auswirkung hat.

Die Beiprodukte MeBpin und $Me_3SiBpin$ können im Vakuum entfernt werden. Der Komplex $[Rh(Me)(PEt_3)_3]$ (**47**) kann in größeren Mengen in reiner Form in einer Eintopfreaktion ausgehend von dem dimeren Komplex $[Rh(\mu-Cl)(COE)_2]_2$ durch die Umsetzung mit PEt_3 zu $[Rh(Cl)(PEt_3)_3]$ (**51**) und die anschließende Reaktion mit dem Grignard-Reagenz MeMgBr erhalten werden. Dieser neue Syntheseweg zu **33** ermöglicht einen einfachen und zuverlässigen Zugang zu dem gewünschten und auf Grund der bisherigen Ergebnisse hinsichtlich seiner Reaktivität interessanten Rhodiumboryl-Komplex **33**.

2.1.2 Darstellung und Charakterisierung neuer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe

2.1.2.1 Kenntnisstand zu den Eigenschaften unterschiedlicher Borylgruppen

Zur Darstellung von Boryl-Komplexen und im Hinblick auf einen potentiellen Einsatz in Borylierungsreaktionen haben sich Borane und Diborane bewährt. Weit verbreitet auf Grund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit und ihrer Anwendung in katalytischen Prozessen sind mit vicinalen Diolen substituierte Bor-Verbindungen. Zur Darstellung der beiden literaturbekannten Rhodium(I)-Boryl-Komplexe $[Rh(Bcat)(PMe_3)_4]$ (**32**) und $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) wurde in beiden Fällen das entsprechende Diboran verwendet. Die relativ leichte Aktivierbarkeit der Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bor-Bor-Bindung macht Diborane zu bevorzugten Reagenzien. Während Tetra(organyl)diboran-Verbindungen nur bei Verwendung sterisch anspruchsvoller organischer Reste R stabil sind, treten bei π -Donor-substituierten Diboranen wie $B_2(OR)_4$, $B_2(SR)_4$ oder $B_2(NRR')_4$ keine Stabilitätsprobleme auf.

Der von Marder *et al.* synthetisierte Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[Rh(Bcat)(PMe_3)_4]$ (**32**) besitzt einen Bcat-Liganden, während der von Braun *et al.* publizierte Komplex **33** eine Bpin-Gruppe trägt. Die beiden Dioxoborylliganden unterscheiden sich in geringem Maße in ihren spezifischen Eigenschaften wie dem Bindungscharakter oder der Reaktivität. Die Untersuchung dieser geringen Unterschiede kann einen Beitrag zur Feinabstimmung bei der Katalysatoroptimierung oder der Wahl der Reaktionsbedingungen bei Borylierungsreaktionen liefern.^[243]

Der Bcat-Ligand ist im Vergleich zum Bpin-Liganden ein schwächerer σ -Donor und weist somit auch einen geringeren *trans*-Einfluss auf. Dies wurde an Platin-Komplexen sowohl anhand der Bindungslängen der *trans*-Liganden experimentell beobachtet^[24] als auch mittels DFT-Rechnungen bestimmt.^[244] In dem Komplex $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{Cl})(\text{H})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ nehmen die Boryl-Liganden unterschiedliche relative Orientierungen ein, d. h. die O-B-O-Ebene ist im Falle der sterisch anspruchsvolleren Bpin-Gruppe senkrecht und im Falle der kompakteren Bcat-Gruppe waagrecht zur äquatorialen Ebene der trigonal-bipyramidalen Komplexstruktur angeordnet.^[12] In Kupfer-katalysierten Diborierungsreaktionen werden mit B_2cat_2 bessere Ergebnisse als mit B_2pin_2 erzielt,^[77,112] während B_2cat_2 in C–H-Borylierungsreaktionen weniger reaktiv ist. Begründet wird letzteres mit elektronischen Effekten. Der Metallboryl-Komplex, der bei der Iridium-katalysierten C–H-Borylierung von Aromaten nach der Addition des Diborans entsteht, ist bei Verwendung von Bpin-Verbindungen elektronenreicher als der entsprechende Bcat-Komplex.^[34,118,233] Es ist bekannt, dass eine C–H-Bindungsspaltung schneller an elektronenreichen als an elektronenarmen Komplexen abläuft. Somit scheinen Bpin-Derivate für die C–H-Bindungsaktivierung generell von Vorteil zu sein. Bei mechanistischen Untersuchungen der Alkin-Insertion in Pt–B-Bindungen bzw. der Platinbis(boryl)-Komplex-vermittelten Diborierung zeigten sich bereits in stöchiometrischen Reaktionen Unterschiede.^[182] Im Falle des Komplexes $[\text{Pt}(\text{Bpin})_2(\text{PPh}_3)_2]$ führte die Reaktion mit einem Alkin nicht – wie es bei dem analogen Komplex mit Bcat-Liganden zu beobachten war – zur vollständigen Umsetzung zu dem η^2 -Alkinyl-Komplex. Stattdessen stellte sich ein Gleichgewicht zwischen dem Bis(boryl)- und dem η^2 -Alkinyl-Komplex ein. Wird ebendieser Bis(boryl)-Komplex mit B_2cat_2 zur Reaktion gebracht, findet die quantitative Bildung des Komplexes $[\text{Pt}(\text{Bcat})_2(\text{PPh}_3)_2]$ statt. Hier werden zur Erklärung thermodynamische Gründe herangezogen. Zum einen kann damit argumentiert werden, dass die Pt–Bcat-Bindung stärker ist, aber zum anderen kann dies auch alleine darauf zurückzuführen sein, dass die B–B-Bindung in B_2pin_2 stärker als in B_2cat_2 ist.^[182] Dass B_2cat_2 leichter zu aktivieren ist, drückt sich ferner in den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Diborane bei der oxidativen Addition an den Wilkinson-Katalysator $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ aus. Erstaunlich ist jedoch in diesem Zusammenhang, dass experimentell für B_2cat_2 mittels einer Einkristallstrukturanalyse eine kürzere Bindungslänge als für B_2pin_2 ermittelt wurde.^[64,245] Die Verkürzung der B–B-Bindung in B_2cat_2 kann nicht mit einem zusätzlichen π -Bindungsanteil in der B–B-Bindung erklärt werden. Zwar besitzt B_2cat_2 eine planare Struktur, aber dessen Diboran-Derivate, die am aromatischen System funktionalisiert sind, weisen einen dihedralen Winkel zwischen den $\text{B}(\text{OR})_2$ -Einheiten von bis zu 32° auf.^[64] Auch wenn der Widerspruch noch

nicht geklärt werden konnten, liefern DFT-Rechnungen Hinweise auf die hohe Reaktivität von B_2cat_2 .^[77] Die B–O-Bindung in B_2cat_2 ist auf Grund eines geringeren π -Bindungsanteils schwächer, was wiederum daran liegt, dass der aromatische Ring wegen seiner Geometrie und der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome Elektronendichte von den Sauerstoffatomen abzieht. Dies hat einerseits zur Folge, dass das LUMO, das dem unbesetzten B–B- π -Bindungssorbital entspricht, energetisch niedriger liegt, sodass B_2cat_2 elektrophiler bzw. Lewis-acider ist. Dies erleichtert z. B. bei einem Metatheseschritt den nukleophilen Angriff der Elektronen der M–C-Bindung an dem elektronenärmeren Diboran.¹⁰ Andererseits führt die schwächere B–O-Bindung dazu, dass in einer M–B-Bindung die Bcat-Gruppe weniger elektronendonierend ist, was bereits frühere Untersuchungen ergaben (s. o.).

Bezüglich der Bcat-Derivate ist darauf hinzuweisen, dass diese – und im Besonderen HBcat – zu einer Zersetzung bzw. zu Nebenreaktionen neigen. Bereits in THF reagiert HBcat innerhalb einiger Tage vollständig zu dem Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukt $H_3B \cdot THF$ und dem dinuklearen Borsäureester B_2cat_3 . Eine analoge Reaktion tritt mit Phosphanen wie PPh_3 , PCy_3 oder P^iPr_3 ein. Außerdem wurde in Reaktionen mit HBcat die Bildung des Anions $Bcat_2^-$ beobachtet.^[66] So wird bei der Zugabe von Phosphanen wie PMe_3 oder PEt_3 die Bildung von $[H_2B(PR_3)_2][Bcat_2]$ festgestellt.

1,3-Diol-substituierte Borverbindungen werden nur vereinzelt eingesetzt. Jedoch konnten bei der Iridium-katalysierten C–H-Borylierung von aktivierten Aromaten ebenfalls mit Bis(2-methylpentan-2,4-glycolato)diboran ($B_2(OCH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2O)_2$) gute Ergebnisse erzielt werden. Auch bei der Verwendung von Bis(neopentylglycolato)diboran ($B_2(OCH_2C(CH_3)_2CH_2O)_2 = B_2(O_2C_5H_{10})_2$) wurden hohe Ausbeuten ermittelt, allerdings war dazu ein Überschuss an Substrat notwendig.^[233] In Kupfer-vermittelten Borylierungsreaktion von Arylhalogeniden konnten mit $B_2(O_2C_5H_{10})_2$ als Borylierungsreagenz ähnliche Ausbeuten wie mit B_2pin_2 beobachtet werden. Die Aktivierung dieser Diborane ist vermutlich im Vergleich zu Bcat-Derivaten auf Grund der Alkylgruppen an den Sauerstoffatomen schwieriger. Im Vergleich mit B_2pin_2 erwartet man auf Grund der Sterik nur eine unwesentlich erhöhte Aktivierungsbarriere.^[246,247]

Bezüglich acyclischer Substituenten in der $B(OR)_2$ -Einheit wurde berichtet, dass – während mit Tetra(*iso*-propyloxy)diboran keine Iridium-katalysierte aromatische C–H-Borylierungsreaktion möglich ist^[233] – Tetramethoxydiboran erfolgreich bei der Platin-katalysierten

¹⁰ Die Diboranauswahl hat keine Auswirkung, wenn statt eines Metatheseschrittes eine oxidative Addition abläuft oder wenn bei der Metathesereaktion an einer M–O- anstatt an einer M–C- Bindung stattfindet, da diese eine geringere Metathesebarriere besitzt.

Diborierung von Alkinen eingesetzt werden konnte.^[185] Letzteres sollte bezüglich seiner Kompaktheit und des sehr geringen +I-Effekts der Methylgruppe reaktiver als Bpin-Derivate sein. Bei ebendieser Diborierungsreaktion wurden bei der Verwendung von $B_2(NMe_2)_2$ sehr geringe Umsätze beobachtet.^[185] Dieses Tetraaminodiboran ist auf Grund seiner erhöhten Stabilität leicht handhabbar und dient daher zur Darstellung von Tetraalkoxydiboranen.^[248] Die im Vergleich zu Sauerstoff größere π -Donor-Eigenschaft des Stickstoffs führt zu einer stärkeren B–N-Bindung und damit zu einer geringeren Acidität des Boratoms sowie zu einer weniger reaktiven B–B-Bindung im Diboran bzw. B–H-Bindung im Boran.^[180,249,250] Dafür kann erwartet werden, dass eine gebildete M–BN₂-Bindung stärker ist.

Die unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften der erwähnten Borylgruppen machen ihren Einsatz als Liganden in 16 VE-Rhodium(I)-Boryl-Komplexen interessant. Es wurde daher eine systematische Untersuchung der Darstellung und Stabilität von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen der allgemeinen Formel $[Rh(BX_2)(PEt_3)_3]$ ($BX_2 = Bcat, BO_2C_5H_{10}, BO_2C_7H_{14}, B(OMe)_2, B(NMe_2)_2$) durchgeführt.

2.1.2.2 Darstellung von $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**52**)

Die Darstellung des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**52**) erfolgte analog zu der von $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**33**). Ausgehend von dem Methyl-Komplex $[Rh(Me)(PEt_3)_3]$ (**47**) wird in einer Reaktion mit B_2cat_2 der Boryl-Komplex **52** quantitativ dargestellt. Die Reaktion wurde in Me_6Si_2 bei Raumtemperatur durchgeführt und ist nach einem Tag vollständig (Abb. 30). Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung nach zwei Stunden belegt auch hier die intermediäre Bildung des Silyl-Komplexes $[Rh(SiMe_3)(PEt_3)_3]$ (**48**). Die Verbindungen MeBcat und $Me_3SiBcat$, deren simultane Anwesenheit den Ablauf beider

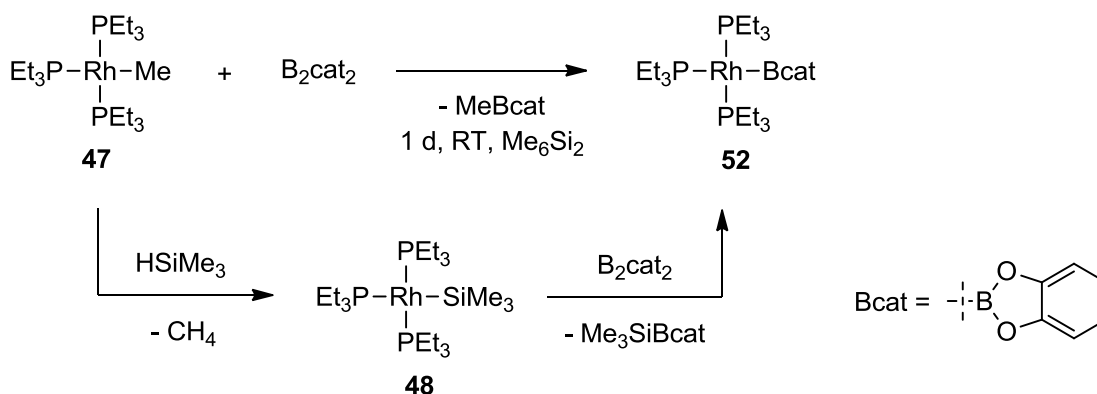


Abb. 30: Darstellung des 16 VE-Komplexes $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**52**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Methyl-Komplex **47** und B_2cat_2 .

Reaktionswege – sowohl die Reaktion von **47** als auch von **48** mit B_2cat_2 – bestätigt, wurden mittels einer GC-MS-Messung nachgewiesen und können wiederum im Vakuum entfernt werden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ihnen ein Signal bei $\delta = 35.2$ ppm (Literaturwert für MeBcat: $\delta = 35.2/35.5$ ppm^[32,251]; Literaturwert für PhMe₂SiBcat: $\delta = 34.4$ ppm^[252]) zugeordnet. Der Boryl-Komplex **52** konnte mittels 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie sowie LIFDI (*liquid injection field desorption ionization*)-TOF (*time of flight*)-Massenspektrometrie charakterisiert werden. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 576$ auf, welcher dem Molekülion $[M]^+$ zugeordnet wird. Der Komplex $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**52**) zeigt basierend auf den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren analog zu **33** ein fluktuierendes Verhalten, welches durch einen intramolekularen Austausch der Phosphan-Liganden verursacht wird (Abb. 31).

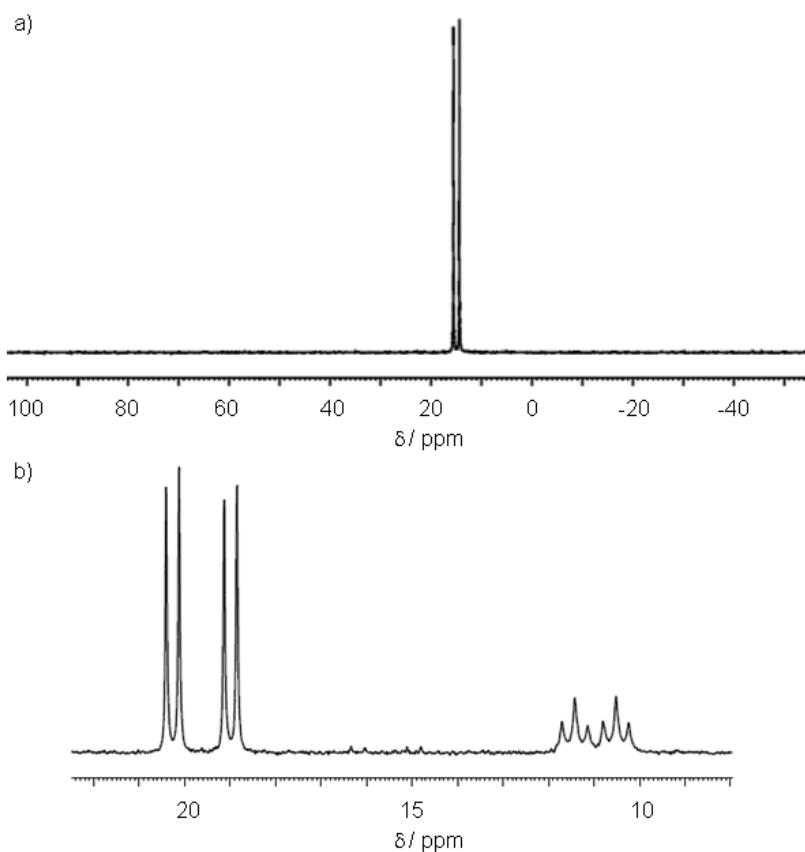


Abb. 31: 121.5 MHz- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von $[Rh(Bcat)(PEt_3)_3]$ (**52**) bei a) Raumtemperatur in Me_6Si_2 und b) 203 K in Toluol- d_8 .

Bei Raumtemperatur wird bei $\delta = 17.0$ ppm ein Dublettsignal mit einer Kopplungskonstante von $J_{Rh,P} = 142$ Hz beobachtet, welches bei -70 °C in zwei Signale im Verhältnis von 2 : 1 aufgespalten ist. Das Resonanzsignal bei $\delta = 19.6$ ppm erscheint in Form eines Dubletts von Dubletts mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{Rh,P} = 156$ Hz und einer

Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{P,P} = 34$ Hz und lässt sich den Phosphoratomen der Phosphanliganden, die in einer *cis*-Anordnung zu dem Borylliganden stehen, zuordnen. Das Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphanliganden erzeugt bei $\delta = 11.2$ ppm ein Signal in Form eines Dubletts von Triplets mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{Rh,P} = 120$ Hz und einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{P,P} = 34$ Hz.¹¹ Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Größe der Kopplungskonstanten sind im gleichen Bereich wie die des Pinacolatoboryl-Komplexes **33** und zeigen, dass es sich um einen quadratisch-planaren¹² Rhodium(I)-Komplex¹³ handelt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann für $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) ein sehr breites Signal bei $\delta = 53$ ppm detektiert werden. Dieses ist im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) um 6 ppm ins Tieffeld verschoben. Diese Beobachtung erscheint plausibel, da die Stärke der π -Bindung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Boratom bei der Catecholatogruppe im Vergleich zu der Pinacolatogruppe geringer ist.^[77] Allgemein gilt, dass die Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum den Grad der Abschirmung des Boratoms widerspiegelt, welche durch $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkungen mit den Substituenten am Boratom beeinflusst wird.^[17,18] Die Literaturwerte der chemischen Verschiebungen von Rhodium(III)-Komplexen mit Bcat-Liganden liegen zwischen $\delta = 36$ und 47 ppm.^[30,54,65,66,68,100] Für den Rhodium(I)-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PMe}_3)_4]$ (**32**) wird ein Signal bei $\delta = 49$ ppm detektiert.^[64]

Somit ist die Synthese des ersten Rhodium(I)-Catecholaboryl-Komplexes mit nur 16 Valenzelektronen gelungen, dessen Darstellung auf einem einfachen und zuverlässigen Syntheseweg erfolgt. Im Gegensatz zu dem 18 VE-Komplex **32** handelt es sich bei $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) um einen sehr reaktiven Komplex, der jedoch keine Reaktion mit B_2cat_2 eingeht. Im Vergleich zu $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) ist **52** empfindlicher gegenüber Luft und Wasser. Eine quantitative Darstellung von **52** ausgehend vom Fluorido- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**) oder Phenoxido-Komplex $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**) misslingt. Die Darstellungsversuche ausgehend von den Halogenido-Komplexen $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ (**51**)^[253] und $[\text{Rh}(\text{I})(\text{PEt}_3)_3]$ ^[121]

¹¹ Dass die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante bei Raumtemperatur ($J_{Rh,P} = 142$ Hz) in etwa dem gewichteten Mittel der Kopplungenkonstanten bei 203 K ($\bar{J}_{Rh,P} = 144$ Hz) entspricht, kann als ein Hinweis auf einen Phosphanaustausch betrachtet werden.

¹² Das Aufspaltungsmuster sowie das Intensitätsverhältnis der zwei Signale beweisen die quadratisch-planare Anordnung der Liganden. Bei einer tetraedrischen Anordnung läge ferner ein paramagnetischer Komplex mit drei chemisch äquivalenten Phosphanliganden vor. Dies hätte zur Folge, dass nur ein Signal erzeugt wird, welches auf Grund des Paramagnetismus zumindest verbreitert erscheint.

¹³ Experimentelle Daten belegen, dass anhand der Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten bei monomeren Rhodiumtris(triethylphosphan)-Komplexen eine Abschätzung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls möglich ist. Rhodium(III)-Komplexe weisen in der Regel Kopplungskonstanten mit einem Betrag von kleiner als 100 Hz auf, wohingegen die Kopplungskonstanten von Rhodium(I)-Verbindungen im Allgemeinen größer als 110 Hz sind.^[69,86,89,122,123,147,148,312–314,321,343]

sowie B_2cat_2 führten unter Freisetzung von Triethylphosphan zu den ungewünschten Rhodium(III)-Bis(boryl)-Komplexen $[Rh(Bcat)_2(Hal)(PEt_3)_2]$ ($Hal = Cl, I$).^{[30]14}

2.1.2.3 Darstellung von $[Rh(BO_2C_5H_{10})(PEt_3)_3]$ (**53**) und $[Rh(BO_2C_7H_{14})(PEt_3)_3]$ (**54**)

Weiterhin gelingt mittels der neuen Syntheseroute ausgehend von $[Rh(Me)(PEt_3)_3]$ (**47**) und $B_2(O_2C_5H_{10})_2$ oder $B_2(O_2C_7H_{14})_2$ die Darstellung eines Rhodium(I)-Boryl-Komplexes mit einem Neopentylglycolatoborylliganden (Abb. 32) bzw. mit einem 2,4-Dimethylpentan-2,4-glycolatoborylliganden (Abb. 33). Die Komplexe $[Rh(BO_2C_5H_{10})(PEt_3)_3]$ (**53**) und $[Rh(BO_2C_7H_{14})(PEt_3)_3]$ (**54**) werden in Cyclohexan hergestellt. Da für die Reaktion eine relativ lange Reaktionszeit von vier bis fünf Tagen (für **53**) bzw. etwa 25 Tagen (für **54**), welche zumindest teilweise durch die geringe Löslichkeit des Diborans bedingt ist, benötigt wird und der jeweils entstehende Komplex eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und H_2O aufweist, führen geringste Wasserspuren zur Bildung des Hydrido-Komplexes $[Rh(H)(PEt_3)_3]$ (**40**). Dieser wird in der Reaktionslösung im Falle der Synthese von **53** zu 5 % bzw. im Falle von der Synthese von **54** zu 10 % NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Marder *et al.* berichteten ebenfalls, dass der isolierte Komplex $[Rh(Bcat)(PMe_3)_4]$ (**32**) geringfügige Mengen des Komplexes $[Rh(H)(PMe_3)_4]$ enthält.^[32]

Das bei der Darstellung des Komplexes $[Rh(BO_2C_5H_{10})(PEt_3)_3]$ (**53**) anfallende Beiprodukt $MeBO_2C_5H_{10}$, welches mittels einer GC-MS-Messung sowie im ^{11}B -NMR-Spektrum anhand eines Signales bei $\delta = 30.6$ ppm (Literaturwert: $\delta = 30.3$ ppm)^[254] nachgewiesen wurde, kann

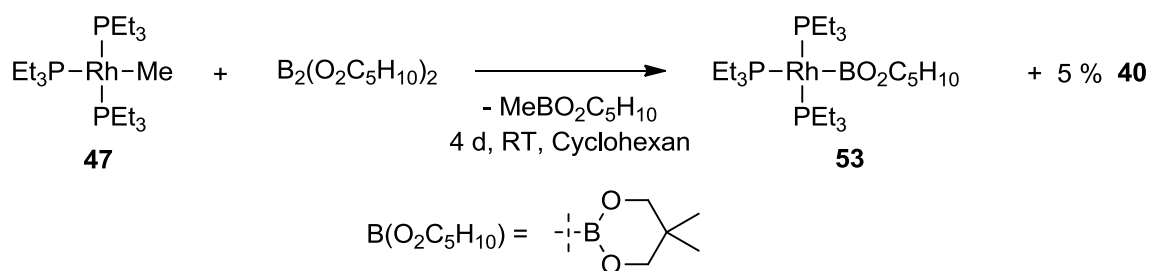


Abb. 32: Darstellung des 16 VE-Komplexes $[Rh(BO_2C_5H_{10})(PEt_3)_3]$ (**53**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Methyl-Komplex **47** und $B_2(O_2C_5H_{10})_2$.

¹⁴ Obwohl die Halogenido-Komplexe $[Rh(Cl)(PEt_3)_3]$ (**51**) und $[Rh(I)(PEt_3)_3]$ bereits literaturbekannt sind, sind deren Molekülstrukturen im Festkörper unbekannt. Durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C bzw. Raumtemperatur konnten für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Länge der Rhodium-Halogen-Bindung: RhI-ClI: 2.4122(16) Å; RhI-I1: 2.7103(6) bzw. 2.7039(6) Å). Ferner gelang nach der Lagerung einer benzolischen Reaktionslösung von $[Rh(I)(PEt_3)_3]$ und B_2cat_2 bei Raumtemperatur eine Einkristallstrukturanalyse von $[Rh(Bcat)_2(I)(PEt_3)_2]$, dessen Bindungswinkel und -längen Ähnlichkeiten zu dem bekannten analogen Chlorido-Komplex^[30] zeigen. Die Daten sind im Anhang zu finden.

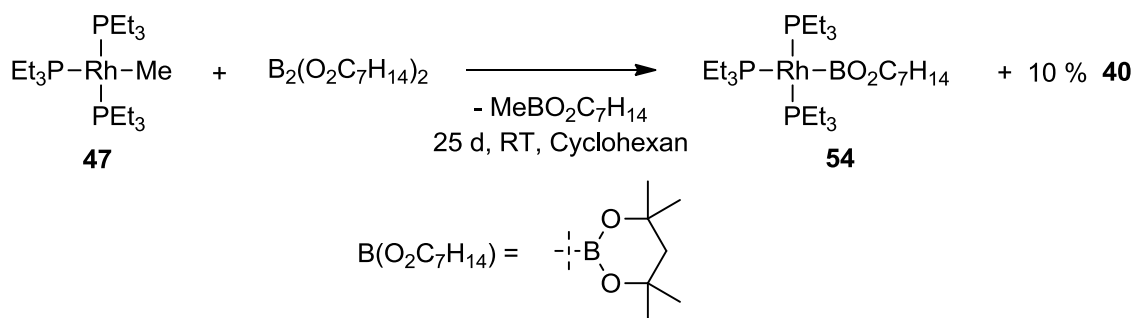


Abb. 33: Darstellung des 16 VE-Komplexes $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Methyl-Komplex **47** und $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14})_2$.

im Vakuum entfernt werden. Bei der Darstellung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) geht analog dazu $\text{MeBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ als Beiprodukt hervor, welches ebenfalls mittels einer GC-MS-Messung sowie anhand eines Vergleichs der chemischen Verschiebung von $\delta = 34.0$ ppm des Signals im ^{11}B -NMR-Spektrum mit Literaturdaten ähnlicher Methylboronsäureester nachgewiesen wurde und im Vakuum von dem Boryl-Komplex abgetrennt werden kann.

Die Identifizierung der Boryl-Komplexe **53** und **54** gelingt mittels ^1H -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Die LIFDI-TOF-Massenspektren zeigen einen Peak bei $m/z = 570$ bzw. 598 , der sich dem Molekülion $[\text{M}]^+$ des Komplexes **53** bzw. **54** zuordnen lässt. Analog zu den Komplexen $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) wird für **53** und **54** ein intramolekularer Phosphanaustausch postuliert, der dazu führt, dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur bei $\delta = 16.8$ ppm (für **53**) bzw. 15.8 ppm (für **54**) ein breites Dublettsignal mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 155$ Hz (für **53**) bzw. 156 Hz (für **54**) detektiert wird, während für **53** bei -80 °C zwei Signale bei $\delta = 21.2$ und 12.1 ppm bzw. für **54** bei -73 °C bei $\delta = 20.3$ bzw. 11.0 ppm im Verhältnis von $2 : 1$ beobachtet werden. Dabei handelt es sich jeweils um ein Dublett von Dubletts mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 176$ Hz (für **53**) bzw. 175 Hz (für **54**), das den Phosphoraten der Phosphane, die in einer *cis*-Anordnung zu dem Borylliganden stehen, zugeordnet werden kann, und ein Dublett von Triplets mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 115$ Hz (für **53**) bzw. 112 Hz (für **54**), das durch das Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphans erzeugt wird. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz (für **53**) bzw. 28 Hz (für **54**). Die Borylgruppe von $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) führt im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta = 47.5$ ppm. Der einzige weitere literaturbekannte Metallkomplex mit einem Neopentylglycolatoborylliganden, der Rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_3]$ (**11**), ruft im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 39$ ppm hervor.^[30] Dies folgt dem Trend, dass die ^{11}B -

NMR-Resonanzsignale von Rhodium(I)- im Vergleich zu Rhodium(III)-Boryl-Komplexen im tieferen Feld erscheinen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) wird ein breites Signal bei $\delta = 46$ ppm beobachtet. Da es sich bei **54** um den ersten Metallboryl-Komplex mit einem 2,4-Dimethylpentan-2,4-glycolatoborylliganden handelt, existieren keinerlei Vergleichsdaten. Jedoch ist der Wert der chemischen Verschiebung fast identisch mit dem von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und liegt im gleichen Bereich wie der von $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**).

Insgesamt sind die ^{11}B - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **53** und **54** denen des Pinacolatoboryl-Komplexes **33** sehr ähnlich, lediglich die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten der *cis*-ständigen Phosphane sind leicht größer. Daneben scheint die Empfindlichkeit der Komplexe **53** und **54** vergleichbar mit der von **33** zu sein. Versuche, die Verbindung **53** quantitativ ausgehend von $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**) oder $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**) darzustellen, scheiterten wie im Falle des Catecholoboryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**).

Die geringe Löslichkeit des Bis(2,4-dimethylpentan-2,4-glycolato)diborans in Lösungsmitteln, die bezüglich einer Reaktion der Rhodium(I)-Boryl-Komplexen inert sind, verbunden mit der langen Reaktionszeit zur Darstellung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) steht einem katalytischen Einsatz dieses Komplexes auf Grund der zu erwartenden langen Regenerationszeit des Katalysators im Wege. Dennoch demonstriert die Darstellung von bisher unbekannten Rhodium(I)-Komplexen mit einem Neopentylglycolato- bzw. einem 2,4-Dimethylpentan-2,4-glycolatoborylliganden eindrucksvoll die Nützlichkeit der neuartigen Syntheseroute und erlaubt zumindest einen Vergleich der unterschiedlichen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe sowie eine Aussage über die Reaktivität der Boryl-Komplexe in Abhängigkeit von der Borylgruppe.

2.1.2.4 Untersuchungen zur Darstellung weiterer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe

Für die angestrebte Darstellung weiterer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe wurden kommerziell nicht-erwerbbar Diborane verwendet. Die Synthese von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ erfolgte nach einer Vorschrift von Miyaoura *et al.*^[255] Ausgehend von Bortribromid und Tris(dimethylamino)-boran wird Brombis(dimethylamino)boran hergestellt. Anschließend wird die Bor-Bor-Bindung durch reduktive Kupplung mit Natrium unter Bildung des Diborans geknüpft. Das erhaltene Tetraaminodiboran wird zum einen als Reagenz verwendet und zum anderen in $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ überführt.^[248,256]

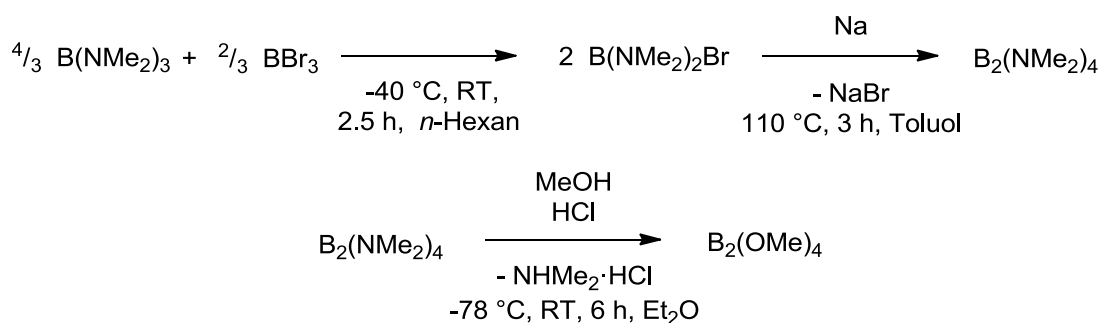


Abb. 34: Darstellung der Diborane $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{B}_2(\text{OMe})_4$.

Als attraktive Ausgangsverbindungen zur Umsetzung mit diesen Diboranen wurden die Rhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**), $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**), $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**), $[\text{Rh}(\text{SiMe}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**48**) sowie $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**55**) gewählt.

Der Trifluoracetato-Komplex $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**55**) ist durch die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ (**51**) mit $\text{NaOC}(\text{O})\text{CF}_3$ zugänglich (Abb. 35). Trotz der unvollständigen Umsetzung gelingt die Isolierung in einer Ausbeute von 58 % durch Kristallisation in *n*-Hexan bei -30°C .

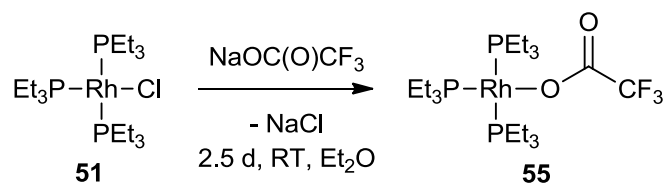


Abb. 35: Darstellung von $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**55**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Chlorido-Komplex **51**.

Die Identifizierung des neuen Komplexes erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Der Komplex **55** führt im ^{19}F -NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta = -74.4$ ppm. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten zwei Signale im Verhältnis von 2 : 1 auf. Das Dublett von Dubletts bei $\delta = 19.2$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 141$ Hz lässt sich den Phosphoratomen der Phosphane, die in einer *cis*-Anordnung zu dem Borylliganden stehen, zuordnen. Das Dublett von Triplets bei $\delta = 39.7$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 182$ Hz wird von dem Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphans erzeugt. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{P,P}} = 44$ Hz. Die NMR-Daten belegen anhand der Signalstruktur und der Größe der Kopplungskonstanten das Vorliegen eines quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexes. Im IR-Spektrum von **55** finden sich zwei Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1684$ und 1455 cm^{-1} , die der

asymmetrischen bzw. symmetrischen Streckschwingungen des Carboxylatoliganden zugeordnet werden. Die Lage der Banden ist typisch für Rhodiumcarboxylato-Komplexe.^[257–263] Der strukturell verwandte Komplex $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ zeigt zu **55** ähnliche Banden bei $\tilde{\nu} = 1673$ und 1418 cm^{-1} .^[257] Dies folgt dem Trend, dass die Absorptionsbande der asymmetrischen Streckschwingung bei monodentaten Carboxylatoliganden bei höheren Wellenzahlen als bei einem bidentaten Koordinationsmodus (z. Vgl.: *trans*- $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: $\tilde{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$)^[260,261] auftreten.^[264]

Die Verwendung des Komplexes **55** erscheint auf Grund der Möglichkeit der Ausbildung einer sehr stabilen Bor-Sauerstoff-Bindung vielversprechend. Jedoch führte keine der Umsetzungen dieses Komplexes mit den Diboranen B_2pin_2 , B_2cat_2 , $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$, $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14})_2$ oder $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ zu einem entsprechenden Rhodium(I)-Boryl-Komplex (Abb. 36).

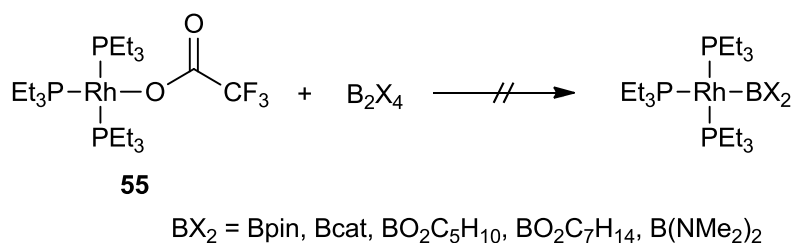


Abb. 36: Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**55**) mit verschiedenen Diboranen.

Ebenfalls erfolglos waren die Umsetzungen von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ mit dem Methyl-, dem Fluorido- sowie dem Trimethylsilyl-Komplex (**47**, **39**, **48**, Abb. 37). Dass keine Reaktion eintritt, ist vermutlich durch die hohe Stabilität der B–B-Bindung in Tetraaminodiboranen bedingt.

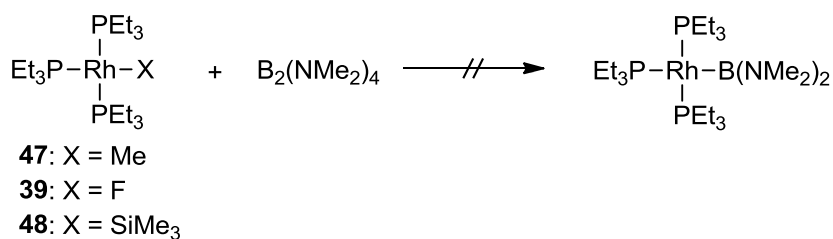


Abb. 37: Umsetzungen verschiedener Rhodium(I)-Komplexe mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$.

Bei den Umsetzungen der Rhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**), $[\text{Rh}(\text{OPh})(\text{PEt}_3)_3]$ (**38**), $[\text{Rh}(\text{F})(\text{PEt}_3)_3]$ (**39**) und $[\text{Rh}(\text{SiMe}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**48**) mit dem Tetraalkoxydiboran $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ lässt sich die Bildung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) beobachten, jedoch gelingt keine quantitative Darstellung oder Isolierung (Abb. 38). In allen Fällen ist als

Nebenprodukt die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) festzustellen. Das beste Resultat wurde bei der Verwendung des Methyl-Komplexes **47** erzielt, bei der laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen der gewünschte Boryl-Komplex zu 80 % vorliegt. Die Verbindung **56** ist hochreaktiv. Geringste Wasserspuren, Verunreinigungen des hergestellten Diborans oder eine Folgereaktion¹⁵ können die Bildung des Hydrido-Komplexes erklären. Dass die Bildung des gewünschten Komplexes bei allen Reaktionen eintritt, belegt die leichte Spaltbarkeit der B–B-Bindung des Tetraalkoxydiborans. Eine hohe Reaktivität eines Komplexes mit einem Dimethoxyborylliganden war auf Grund des geringen sterischen Anspruchs, der Acyclizität und des elektronischen Effekts der Methoxysubstituenten zu erwarten.

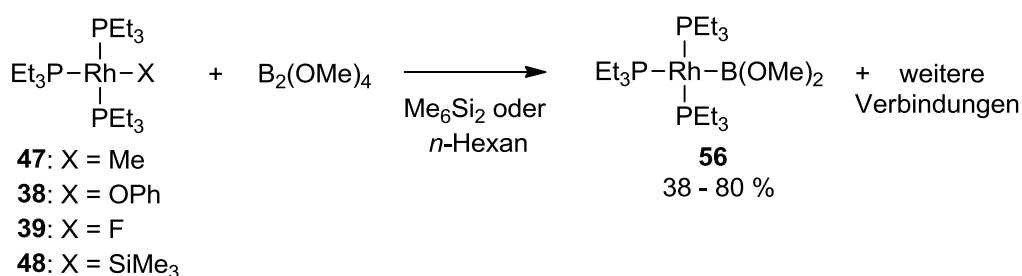


Abb. 38: Umsetzungen verschiedener Rhodium(I)-Komplexe mit $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ zur Darstellung von $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**).

Die Charakterisierung des Komplexes $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) gelingt nur in der Reaktionslösung. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei Raumtemperatur ein sehr breites Signal bei $\delta = 14.6$ ppm detektiert, welches sich bei -70 °C in ein Signal der Form eines Dubletts von Dubletts bei $\delta = 21.8$ ppm, das den Phosphoratomen der zu der Borylgruppe *cis*-ständigen Phosphanliganden zugeordnet werden kann, und in ein Signal der Form eines Dubletts von Triplets bei $\delta = 17.0$ ppm, das durch das Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphanliganden erzeugt wird, aufspaltet. Dies deutet abermals auf ein fluktuierendes Verhalten der Phosphanliganden hin. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{Rh,P}} = 168$ bzw. 108 Hz und die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante liegt bei $J_{\text{P,P}} = 30$ Hz. Beides belegt das Vorliegen eines Rhodium(I)-Komplexes. Die Borylgruppe führt im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem breiten Signal bei $\delta = 49.5$ ppm. Für die einzigen zu diesem Zeitpunkt literaturbekannten Komplexe mit einer $\text{B}(\text{OMe})_2$ -Gruppe, die Osmium-Komplexe $[\text{Os}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{Cl})(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_2]$ ($n = 1, 2$), die sich durch Substitution der Gruppen an dem Boratom darstellen lassen, existieren keine ^{11}B -NMR-spektroskopischen Vergleichsdaten.^[265]

¹⁵ Folgendes Experiment deutet darauf hin, dass **56** zur C–H-Bindungsaktivierung befähigt ist: Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur einer Reaktionslösung in Toluol- d_8 , die bei -80 °C u. a. den Komplex **56** enthielt, wurde dieser nicht mehr detektiert. Allerdings konnte das entsprechende C–D-Aktivierungsprodukt $\text{C}_7\text{D}_7\text{B}(\text{OMe})_2$ nicht in einer GC-MS-Messung nachgewiesen werden.

Braunschweig *et al.* gelang jüngst die Darstellung des nur bei niedrigeren Temperaturen stabilen Komplexes *cis*-[Pt{B(OMe)₂}₂(PCy₃)₂], der im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei einer vergleichbaren chemischen Verschiebung von $\delta = 45.8$ ppm erzeugt.^[266] In Relation zu dem dargestellten Diboran B₂(OMe)₄ ($\delta = 30.9$ ppm) ist das Signal von **56** erwartungsgemäß ins Tieffeld verschoben.^[17] Im Vergleich zu den anderen Rhodium(I)-Boryl-Komplexen liegt die chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR-Spektrum zwischen denen der Dialkoxoboryl-Komplexe **33**, **53** und **54** und dem des Catecholoboryl-Komplexes **52** (s. auch Tabelle 1). Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten von [Rh{B(OMe)₂}₂(PEt₃)₃] (**56**) weisen, bis auf die chemische Verschiebung des *trans*-ständigen Phosphans, sehr große Ähnlichkeiten mit denen von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) auf. Da die Stärke des *trans*-Einflusses eines Liganden in diesem Komplexsystem anhand der Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante des *trans*-ständigen Phosphans abgeschätzt werden kann,^[244,267–269] ist eine Einordnung der verschiedenen Borylliganden in dieser Hinsicht möglich. Der größte *trans*-Einfluss ergibt sich somit für den B(OMe)₂-Liganden, gefolgt von der Bpin-Gruppe, wohingegen der Bcat-Ligand laut NMR-spektroskopischer Daten den schwächsten *trans*-Einfluss aufweisen sollte. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen (s. Kapitel "2.1.2.1 Kenntnisstand zu den Eigenschaften unterschiedlicher Borylgruppen").^[24,244]

Tabelle 1: Vergleich der ³¹P{¹H}- und ¹¹B-NMR-spektroskopischen Daten der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**), [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (**52**), [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**), [Rh(BO₂C₇H₁₄)(PEt₃)₃] (**54**) und [Rh{B(OMe)₂}₂(PEt₃)₃] (**56**). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Boryl-Komplex	³¹ P{ ¹ H}-NMR-Daten ^[a] der aufgespaltenen Signale bei tiefen Temperaturen					¹¹ B-NMR-Daten δ
	$\delta_{\text{P(cis)}}$	$J_{\text{Rh,P(cis)}}$	$\delta_{\text{P(trans)}}$	$J_{\text{Rh,P(trans)}}$	$J_{\text{P,P}}$	
33 ^[69]	20.5	166	9.1	110	30	46.5 ^[a]
52	19.6	156	11.2	120	34	53 ^[b]
53	21.2	176	12.1	115	29	47.5 ^[c]
54	20.3	175	11.0	112	28	46 ^[c]
56	21.8	168	17.0	108	30	49.5 ^[b]

[a] in Toluol-d₈, [b] in Me₆Si₂, [c] in Cyclohexan.

Alle synthetisierten Rhodium(I)-Boryl-Komplexe zeigen eine hohe Reaktivität, z. B. gegenüber Sauerstoff, Wasser, MeOH und halogenhaltigen Verbindungen. Die im Folgenden beschriebenen Reaktivitätsstudien werden unter Verwendung von PFA-Gefäßen in inerten Lösungsmitteln wie Me₆Si₂, Cyclohexan oder *n*-Hexan durchgeführt.

2.1.3 Vergleich der Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe mit der von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in C–F- und C–H-Aktivierungsreaktionen

Wie in Kapitel "1.1.3 Synthese und Struktur von Rhodiumboryl-Komplexen" beschrieben, ist der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) u. a. in der Lage, C–F-Bindungen von perfluorierten Aromaten zu aktivieren, wobei in stöchiometrischen Ansätzen die entsprechenden Aryl-Komplexe gebildet werden.^[69,83] Außerdem wurde bereits gezeigt, dass der Pinacolatoboryl-Komplex **33** zur Aktivierung der C–H-Bindung von Benzol als Lösungsmittel sowie von Pentafluorbenzol befähigt ist.^[69,83] Die neu dargestellten Rhodium(I)-Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) und $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) wurden zu Vergleichszwecken ebenfalls auf ihre Reaktivität gegenüber Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol und Benzol untersucht. Für eine Einordnung dieser Reaktivitäten wird einleitend ein Überblick über Bindungsaktivierungsreaktionen von Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol an Rhodium-Komplexen gegeben.

2.1.3.1 Literaturbekannte C–F-Aktivierungsreaktionen von perfluorierten Aromaten sowie C–H-Aktivierungsreaktionen von hochfluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen

Jones und Perutz gelang im Jahre 1991 die photochemische Aktivierung von Hexafluorbenzol an $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ unter Bildung des Komplexes $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ (Abb. 39). Die Forscher konnten beweisen, dass vor der C–F-Bindungsspaltung eine Abspaltung des Ethen-Liganden und eine η^2 -Koordination des perfluorierten Benzols erfolgt.^[270,271] Der Rhodium(III)-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)]$ ist ebenfalls in der Lage, Hexafluorbenzol zu aktivieren, jedoch findet die Reaktion zu dem Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)]$ unter thermischen Bedingungen statt. Dabei geht HF als Beiprodukt hervor, eine Eliminierung von H_2 oder die Bildung von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_6\text{F}_6)(\text{PMe}_3)]$ ist dagegen nicht zu beobachten.^[272] Weiterhin konnten Milstein *et al.* von der C–F-Aktivierungsreaktion von Hexafluorbenzol an den Silyl-Komplexen $[\text{Rh}(\text{SiR}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{PhMe}_2$) und dem Hydrido-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PMe}_3)_4]$ berichten (Abb. 39). Dabei wird jeweils der Aryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)_3]$ generiert.^[273,274] Die treibende Kraft der Reaktionen stellt die Bildung einer stabilen Si–F- oder H–F-Bindung dar. Braun *et al.* konnten zeigen, dass neben dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)^[69] die Silyl-Komplexe $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OR})_3\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**49**, $\text{R} =$

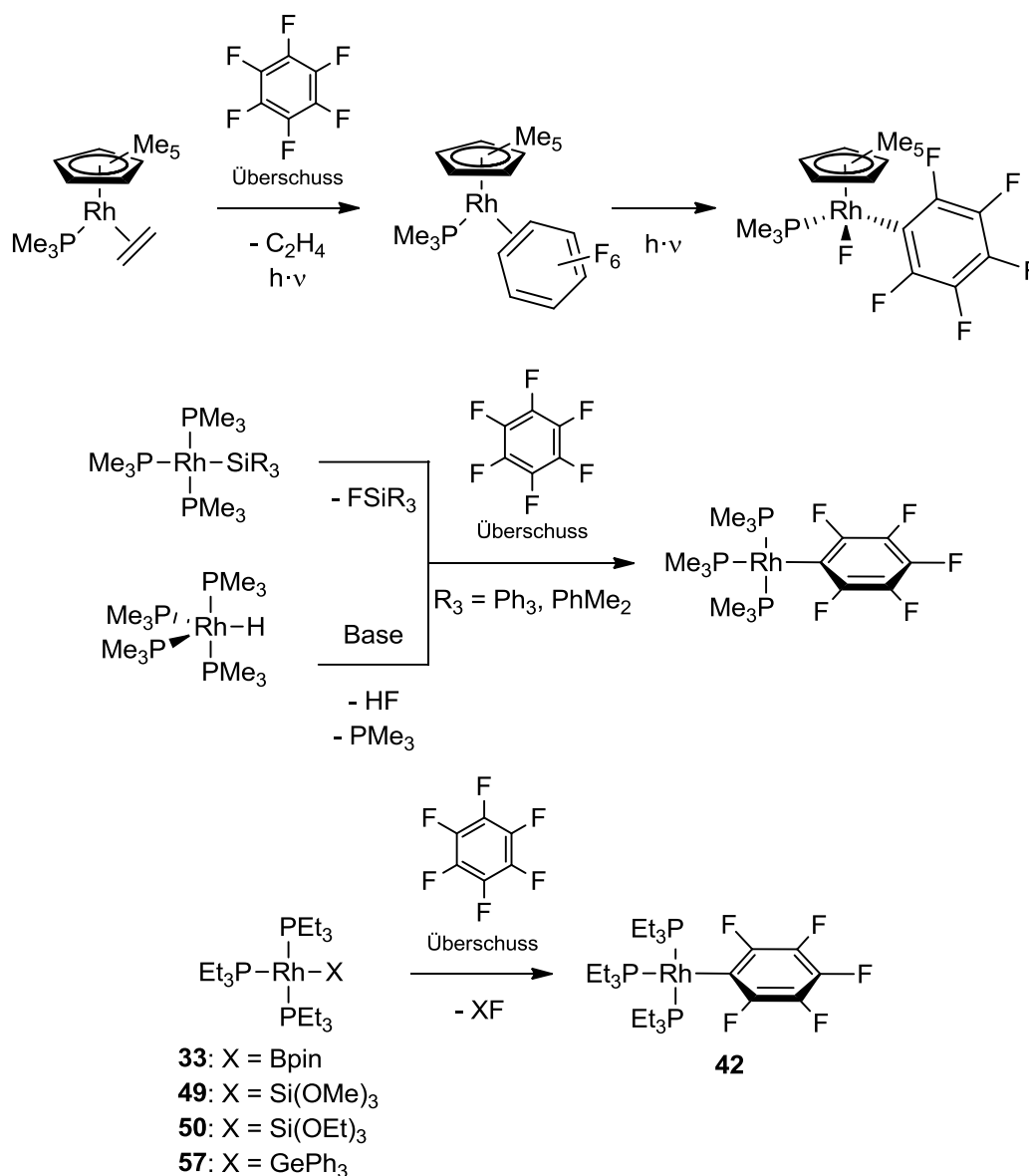


Abb. 39: Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit Hexafluorbenzol unter C–F-Aktivierung.^[83,123,270,271,273,274]

Me; **50**, R = Et)^[123] sowie der Germyl-Komplex [Rh(GePh₃)(PEt₃)₃] (**57**) mit Hexafluorbenzol zur Aktivierung der C–F-Bindung befähigt sind (Abb. 39). Dabei wird analog zur Reaktion von **33** unter Verwendung eines hohen Substratüberschusses der Aryl-Komplex [Rh(C₆F₅)(PEt₃)₃] (**42**) gebildet. Anstelle von FBpin wird FSi(OR)₃ bzw. FGePh₃ freigesetzt.

Im Arbeitskreis Braun gelang ferner die C–F-Bindungsaktivierung von perfluorierten Heteroaromaten an Rhodium-Komplexen. Bei der Umsetzung des Hydrido-Komplexes [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) mit Pentafluorpyridin findet eine Aktivierung der C–F-Bindung in 4-Position statt,^[122] während bei der Reaktion mit dem Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**)^[69] oder dem Silyl-Komplex [Rh{Si(OMe)₃}(PEt₃)₃] (**49**)^[123] die C–F-

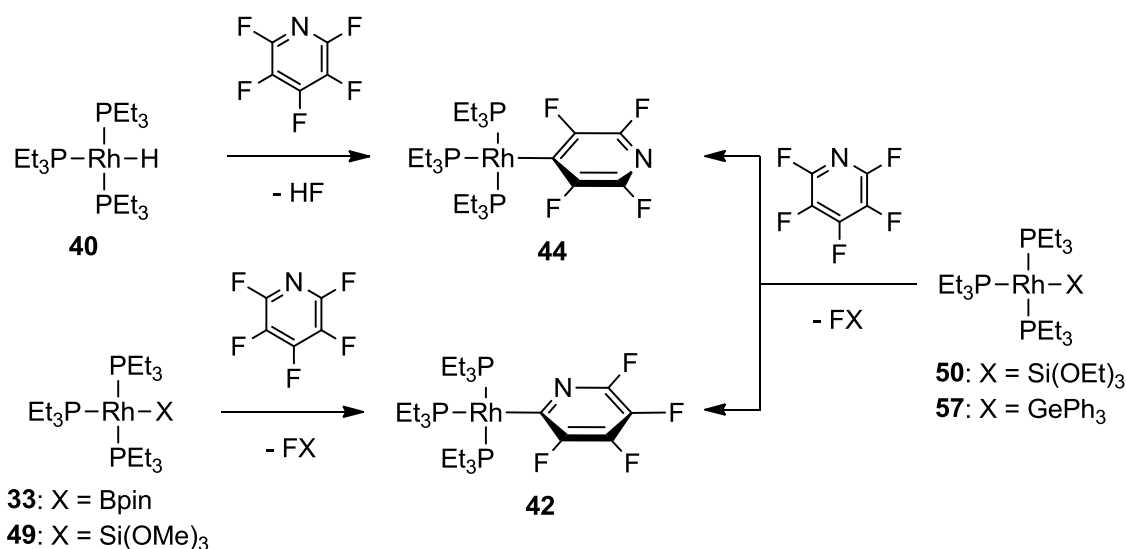


Abb. 40: Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit Pentafluorpyridin unter C–F-Aktivierung.^[69,122,123]

Bindungsaktivierung in 2-Position erfolgt (Abb. 40). Letzteres wird mit einem boryl- bzw. silylunterstützten Mechanismus erklärt. Bei der Verwendung des Silyl-Komplexes $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**50**)^[123] oder des Germyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{GePh}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**57**) wird jedoch ein Gemisch der Aktivierungsprodukte $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) und $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) erhalten. Gleiches gilt für den Komplex $[\text{Rh}(\text{SiPh}_3)(\text{PMe}_3)_3]$.^[150]

Milstein *et al.* berichteten, dass bei der Umsetzung des Silyl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{SiMe}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)_3]$ mit einem Überschuss an Pentafluorbenzol bei erhöhten Temperaturen

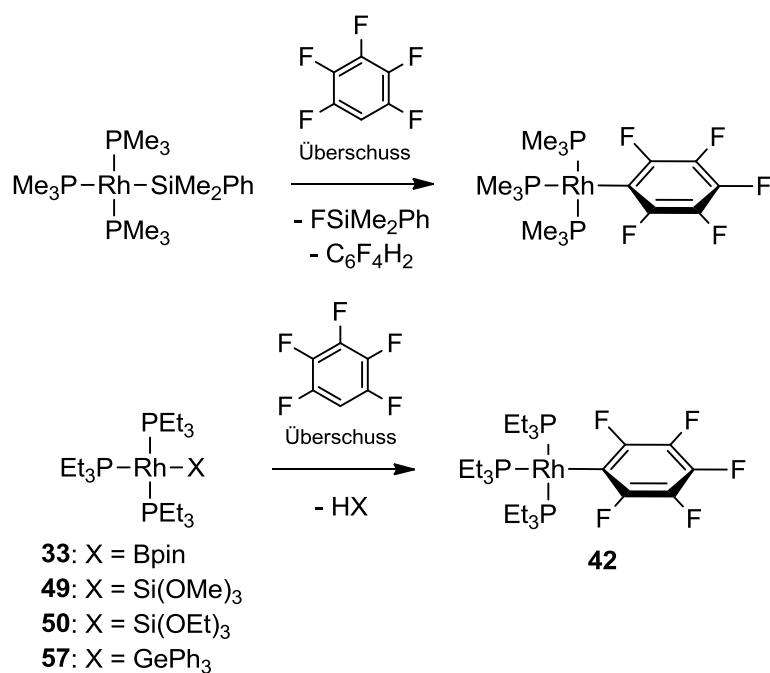


Abb. 41: Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit Pentafluorbenzol.^[83,122,123,273]

die Bildung eines Pentafluorphenyl-Komplexes sowie von 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol beobachtet wird (Abb. 41).^[273] Sie postulieren, dass zunächst eine C–F-Bindungsaktivierung an dem Fluoratom, das sich in *para*-Stellung zu dem Wasserstoffatom befindet, und anschließend eine C–H-Bindungsaktivierung an einem weiteren Substratmolekül stattfindet. Bei der Verwendung der Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**),^[83] $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**50**)^[123] und $[\text{Rh}(\text{GePh}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**57**) in der Reaktion mit Pentafluorbenzol ist die Aktivierung der C–H- gegenüber der C–F-Bindung favorisiert und als Produkt wird selektiv der Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) erhalten (Abb. 41). Außerdem wird HBpin, HSi(OMe)₃ oder HGePh₃ generiert.

Im Folgenden wird anhand von exemplarischen Umsetzungen mit Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol untersucht, ob und inwiefern sich die Reaktivität der Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) und $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) von der des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) unterscheidet.

2.1.3.2 Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe gegenüber Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol und Pentafluorbenzol

Werden die neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) und $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) mit äquimolaren Mengen an Pentafluorpyridin in Me₆Si₂ oder Cyclohexan umgesetzt, so zeigen ³¹P{¹H}- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen nach einer Stunde den vollständigen Umsatz der Boryl-Komplexe sowie die Bildung des C–F-Aktivierungsproduktes $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) als Hauptprodukt (Abb. 42). Die Reaktion verläuft mit $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) selektiv. In den anderen Fällen führt die synthesebedingte Anwesenheit des Hydrido-Komplexes zu geringen Mengen des Aktivierungsproduktes

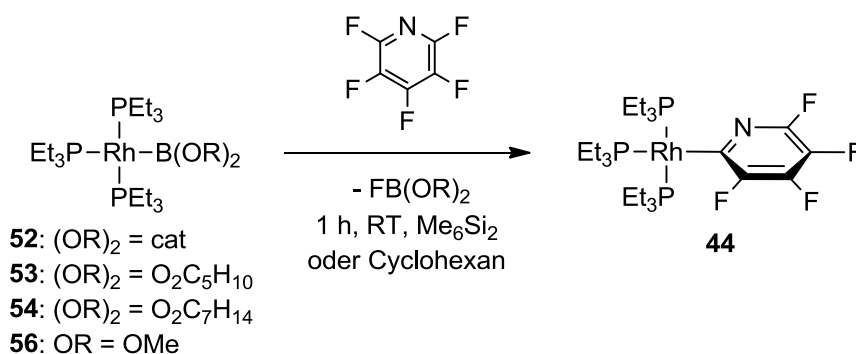


Abb. 42: Reaktion der Boryl-Komplexe **52**, **53**, **54** und **56** mit Pentafluorpyridin unter C–F-Aktivierung.

[Rh(4-C₅NF₄)(PEt₃)₃] (**41**). Da die Produkte **44** und **41** ungefähr im gleichen Verhältnis wie die Ausgangskomplexe Boryl- und Hydrido-Komplex **40** vorliegen, ist es naheliegend, dass die Komplexe **53**, **54** und **56** ebenfalls Pentafluorpyridin selektiv in 2-Position aktivieren und dass diese C–F-Bindungsaktivierungsreaktionen abermals über einen borylunterstützten Mechanismus ablaufen. Die Umsetzungen der neu dargestellten Rhodium(I)-Boryl-Komplexe mit äquimolaren Mengen an Pentafluorpyridin führen somit in etwa dem gleichen Zeitraum zu der Bildung des gleichen Pyridyl-Komplexes **44** wie die Reaktion von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**).

Ist in der Reaktionslösung bei der Umsetzung von [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (**52**) mit Pentafluorpyridin das Diboran B₂cat₂ bzw. bei der Umsetzung von [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) das Diboran B₂(O₂C₅H₁₀)₂ zugegen, bildet sich jeweils das in 2-Position borylierte Tetrafluorpyridin-Derivat. Die Produkte 2-Bcat-C₅NF₄ bzw. 2-BO₂C₅H₁₀-C₅NF₄ lassen sich mittels einer GC-MS-Messung sowie mittels NMR-Spektroskopie identifizieren. Die Verbindung 2-Bcat-C₅NF₄ wurde bereits von Perutz *et al.* als eines der Produkte bei der Umsetzung eines Rhodiumaryl-Komplex-Gemisches mit B₂cat₂ erhalten.^[150] Eine katalytische Darstellung von 2-Bcat-C₅NF₄ mit **52** als Katalysator analog zu der von 2-Bpin-C₅NF₄ ist auf diese Weise jedoch nicht möglich. Darauf weist die stöchiometrische Umsetzung von je einem Äquivalent des Boryl-Komplexes **52**, von Pentafluorpyridin und B₂cat₂ hin, die nur zu 15 % den Pyridylboronsäureester liefert. Die Spaltung der Rh–C-Bindung mit B₂cat₂ scheint der kritische Schritt zu sein. Im Gegensatz dazu ist das Neopentylglycolatoboryl-Derivat in einer bezüglich **53** substöchiometrischen Reaktion zugänglich, wie eine Reaktion des Boryl-Komplexes **53** mit je drei Äquivalenten Pentafluorpyridin und B₂(O₂C₅H₁₀)₂ zeigt (Abb. 43). Allerdings ist für einen 70 %igen Umsatz eine Reaktionszeit von sieben Tagen notwendig. Für 2-BO₂C₅H₁₀-C₅NF₄ werden im ¹⁹F-NMR-Spektrum vier Multipllettresonanzsignale bei δ = -83.3, -139.8, -143.8 und -157.2 ppm im Integralverhältnis von 1 : 1 : 1 : 1 detektiert, deren chemische Verschiebungen denen von literaturbekannten in 2-Position borylierten Tetrafluorpyridin-Derivaten ähneln.^[69,150] Im Vergleich zu der Reaktion mit dem Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) als Katalysator und B₂pin₂ als Borylierungsreagenz, bei der nach 36 Stunden bei 40 °C

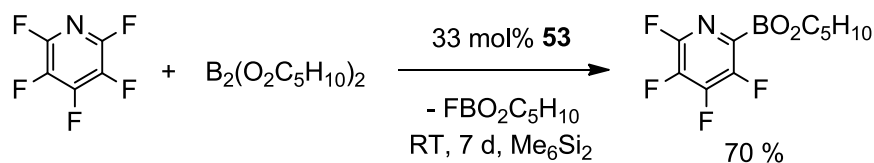


Abb. 43: Überstöchiometrische Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-C₅NF₄ unter C–F-Aktivierung.

ein 45 %iger Umsatz zu 2-Bpin- C_5NF_4 nachgewiesen wurde,^[83] werden bei der katalytischen Durchführung mit **52** oder **53** als Katalysatoren schlechtere Ergebnisse erzielt.

Die Rhodium(I)-Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) sind analog zu $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in der Lage, bei Verwendung eines 50fachen Überschusses an Hexafluorbenzol die C–F-Bindung zu aktivieren (Abb. 44). Diese Umsetzungen von **52**, **53** und **54** in Cyclohexan führen zur Bildung des C–F-Aktivierungsproduktes $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) als Hauptprodukt. Ausgehend von den Komplexen **53** und **54** kann jedoch wiederum auf Grund der synthesebedingten Verunreinigungen keine Darstellung von **42** in reiner Form (80 - 90 % laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) erzielt werden. Während die Komplexe **53** und **54** bereits nach zwei Stunden bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt sind, tritt bei dem Catecholaboryl-Komplex **52** unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein. Eine Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 60 °C für 16 Stunden führt zu einer C–F-Aktivierungsreaktion und somit zur Bildung des Komplexes **42** und zum anderen zu ungeklärten Nebenreaktionen. In allen Fällen erfolgte die Identifizierung von **42**^[123] anhand der ^{19}F - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten und die des Fluorborans mittels einer GC-MS-Messung. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktivität von **53** und **54** gegenüber Hexafluorbenzol vergleichbar mit der von **33** zu sein scheint, wohingegen **52** reaktionsträger ist bzw. weniger selektiv reagiert.

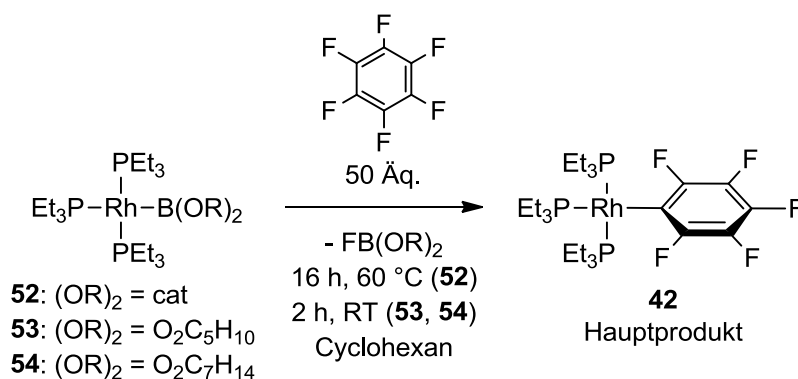


Abb. 44: Reaktion der Boryl-Komplexe **52**, **53** und **54** mit Hexafluorbenzol unter C–F-Aktivierung.

Braun *et al.* beobachteten mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in Gegenwart von 25 Äquivalenten Pentafluorbenzol innerhalb von 15 Minuten einen vollständigen Umsatz.^[83] Bei einer Umsetzung von Pentafluorbenzol und B_2pin_2 in Gegenwart von katalytischen Mengen des Pinacolatoboryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) wird laut Literatur ein Produktgemisch erhalten, das u. a. die borylierten Spezies $\text{C}_6\text{F}_5\text{Bpin}$ und 1,4-(Bpin) $_2$ - C_6F_4 enthält.^[83]

Wird der Catecholoboryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) in Me_6Si_2 mit 25 Äquivalenten Pentafluorbenzol versetzt, lässt sich NMR-spektroskopisch nach acht Stunden bei Raumtemperatur die quantitative Umsetzung von **52** zu dem C–H-Aktivierungsprodukt $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**)^[123] detektieren (Abb. 45). Bei der Zugabe von zwei Äquivalenten Pentafluorbenzol und einem Äquivalent B_2cat_2 zu einer Lösung von **52** kann innerhalb von zwei Stunden die Bildung des borylierten Pentafluorbenzols nachgewiesen werden. Laut ^{19}F -NMR-Spektroskopie liegen Pentafluorbenzol und $\text{C}_6\text{F}_5\text{Bcat}$ im Verhältnis 6 : 1 vor. Die Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{Bcat}$ wurde durch einen Vergleich ihrer NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[275,276] Eine katalytische Durchführung der Reaktion ist nicht möglich.

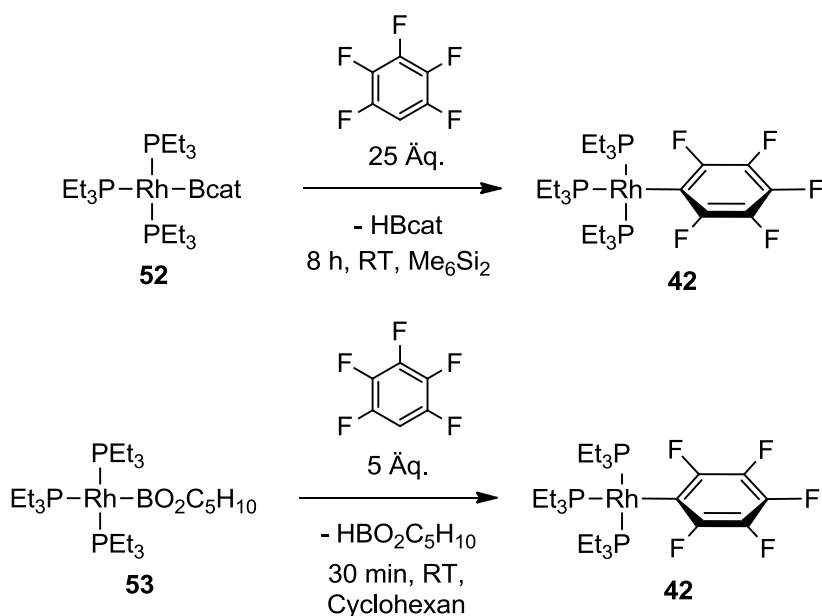


Abb. 45: Reaktion der Boryl-Komplexe **52** und **53** mit Pentafluorbenzol unter C–H-Aktivierung.

Die Zugabe von fünf Äquivalenten Pentafluorbenzol zu dem Neopentylglycolatoboryl-Komplex **53** führt innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur zu einem vollständigen Umsatz (Abb. 45). Es bildet sich der Aryl-Komplex **42** sowie $\text{HBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$. Der zu insgesamt 10 % enthaltene Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) war synthesebedingt bereits vor der Umsetzung in der Lösung vorhanden.

Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass sich das Reaktionsverhalten der Komplexe **52** und **53** gegenüber Pentafluorbenzol nicht von dem des Pinacolatoboryl-Komplexes **33** in der Hinsicht unterscheidet, dass jeweils die C–H- gegenüber der C–F-Bindungsaktivierung bevorzugt ist und dass dies zur Bildung des Pentafluorphenyl-

Komplexes **42** führt. Allerdings variiert die benötigte Reaktionszeit. Diese ist im Falle des Catecholaboryl-Komplexes **52** wesentlich länger, während die Ergebnisse mit **53** auf Grund der geringen Reaktionszeit vielversprechend im Hinblick auf weitere Experimente sind.

2.1.3.3 Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe gegenüber Benzol

In der Literatur existieren einige Beispiele dafür, dass Übergangsmetallboryl-Komplexe in der Lage sind, in stöchiometrischen Reaktionen die C–H-Bindung von Benzol zu aktivieren und die Borylgruppen auf je ein Substratmolekül zu übertragen. Wie im Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" beschrieben, konnte dies beispielsweise für die Rhodium(III)-Komplexe $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Bpin})_2(\text{H})_2]$ (**20**) und $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Bpin})_3(\text{H})]$ (**21**)^[72–74] sowie für Iridiumtris(boryl)-Komplexe^[34,118,119] gezeigt werden. Arbeiten im Arbeitskreis Braun bestätigten, dass ebenso der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)^[69] fähig ist, Benzol, welches gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet wird, in einer C–H-Bindungsaktivierungsreaktion zu borylieren. Zum Zwecke eines Vergleiches der neu dargestellten Boryl-Komplexe wurden die Verbindungen $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) auf ihre Reaktivität gegenüber Benzol als Lösungsmittel untersucht.

Im Gegensatz zu dem Pinacolatoboryl-Komplex **33** wurde mit dem Catecholaboryl-Komplex **52** in deuteriertem Benzol bei 50 °C innerhalb von vier Tagen keine Reaktion beobachtet (Abb. 46). Wird jedoch eine Lösung der Boryl-Komplexe **53** oder **54** in deuteriertem Benzol auf 50 °C erwärmt, findet eine C–D-Bindungsaktivierung statt. Nach 16

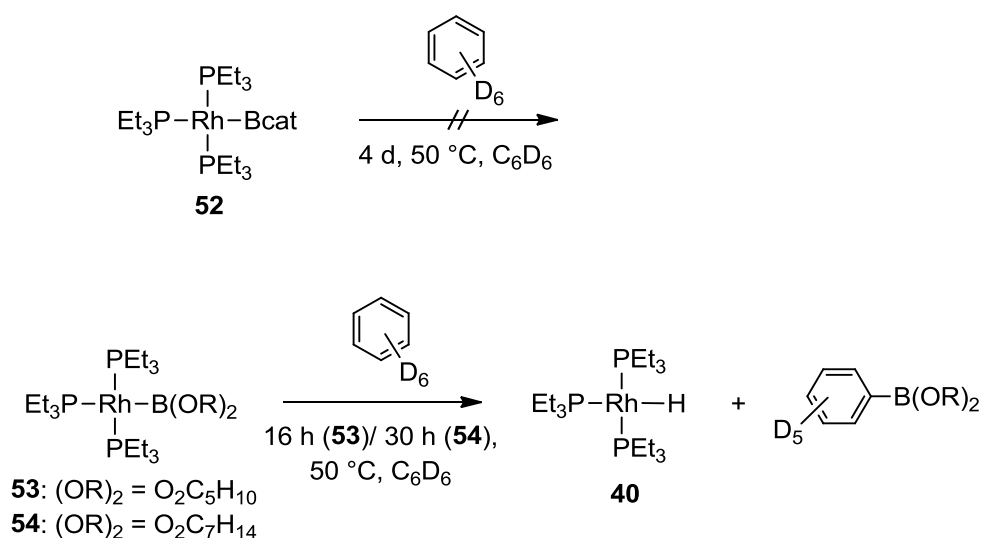


Abb. 46: Umsetzung der Boryl-Komplexe **52**, **53** und **54** mit deuteriertem Benzol unter C–D-Aktivierung.

bzw. 30 Stunden kann die quantitative Bildung des Hydrido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**)^[121,122] NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Bildung des Hydrido- statt des Deuterido-Komplexes lässt sich mit einem intramolekularen H–D-Austausch, in dem die Protonen der Phosphanliganden involviert sind, erklären.^[121] Dies führt zu einer statistischen Verteilung des Deuteriumatoms im Komplex. Daneben konnte die Entstehung von $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$ mittels GC-MS-Messung und ^{11}B -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Für den Neopentylglycolatoboronsäureester wird im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 27.2$ ppm (Literaturwert für $\text{PhBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$: $\delta = 26.8/26.9$ ppm)^[254,277] und für den 2,4-Dimethylpentan-2,4-glycolatoboronsäureester eine Resonanz bei $\delta = 25.2$ ppm detektiert. Für die letztere Verbindung sind keine NMR-spektroskopischen Vergleichsdaten in der Literatur bekannt.

Diese Studien weisen auf eine geringere Reaktivität des Catecholaboryl-Komplexes **52** in Relation zu denen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PET}_3)_3]$ (**54**) hin.

2.1.4 Fazit zu der Darstellung und des Reaktivitätsvergleiches der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe

Zusammenfassend konnte erfolgreich ein neuer effizienter Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) ausgehend von dem leicht zugänglichen Komplex $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PET}_3)_3]$ (**47**) und dem Diboran B_2pin_2 entwickelt werden, der auf einfache Art und Weise eine zuverlässige Herstellung von **33** in einer quantitativen Ausbeute und mit hoher Reinheit ermöglicht. Hierbei wird die Bildung der relativ stabilen C–B-Bindung in dem entstehenden Methylboronsäureester ausgenutzt, der wiederum dank der geringen Siedetemperatur entfernt werden kann. Die vielfältige Anwendbarkeit dieser Syntheseroute wurde eindrucksvoll demonstriert. So gelingt nach dieser Methode die quantitative Darstellung des neuartigen Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PET}_3)_3]$ (**52**), die auf anderem Wege nicht möglich war. Durch analoge Reaktionen mit den entsprechenden Diboranen sind ferner die bisher unbekannten Komplexe $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PET}_3)_3]$ (**54**) und $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PET}_3)_3]$ (**56**) zugänglich, wobei letzterer nur mit sehr geringer Reinheit dargestellt werden kann. All diese neuen, attraktiven Rhodium(I)-Boryl-Komplexe wurden eindeutig charakterisiert. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten erlauben einen systematischen Vergleich der unterschiedlich substituierten Borylliganden und eine

Abschätzung ihrer *trans*-Einflüsse. Demnach besitzt die B(OMe)₂-Gruppe den größten und die Bcat-Einheit den geringsten *trans*-Einfluss.

Die Komplexe **52**, **53**, **54** und **56** weisen im Wesentlichen ein zu **33** analoges, außergewöhnliches Reaktionsverhalten auf, welches sich u. a. durch die Fähigkeit der C–F-Bindungsaktivierung an perfluorierten Aromaten wie Hexafluorbenzol, die Favorisierung der C–H-Bindungsspaltung bei hochfluorierten Substraten wie Pentafluorbenzol und der Aktivierung der C–F-Bindungen in 2-Position von Pentafluorpyridin auszeichnet. Die neuen Boryl-Komplexe sind insbesondere zur gezielten Synthese von Arylboronsäureestern, die wie 2-BO₂C₅H₁₀-C₅NF₄ oder C₆D₅BO₂C₇H₁₄ statt der Pinacoleinheit einen anderen Diol-Substituenten tragen, wertvoll. Die Reaktivität der Arylboronsäureester der Form ArB(OR)₂ und somit ihr Nutzen als Synthesebausteine z. B. in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen kann von der Wahl des organischen Restes R abhängig sein. Laut Hartwig *et al.* verläuft zum Beispiel im Falle von 4-Fluorphenylboronsäure-Derivaten die Transmetallierung an einem Palladium-Komplex des Pinacolesters langsamer als die der Catechol- oder Neopentylglycol-Analoga.^[234]

Die vergleichenden Reaktionsuntersuchungen sowie die Problematiken bei der Darstellung der Boryl-Komplexe **53**, **54** und **56** in reiner Form und innerhalb einer für eine potentielle Katalyse notwendigen kurzen Reaktionszeit weisen darauf hin, dass der Boryl-Komplex **33** die attraktivste Ausgangsverbindung für weitere Reaktionsstudien darstellt. Die Diborane B₂(O₂C₅H₁₀)₂ und B₂(O₂C₇H₁₄)₂ weisen in den inerten Lösungsmitteln Me₆Si₂, Hexan und Cyclohexan eine sehr geringe Löslichkeit auf, welches ihren Einsatz problematisch macht. Der Komplex **52** unterscheidet sich von den Komplexen **33**, **53** und **54** darin, dass er noch empfindlicher gegenüber Wasser und Luft ist, allerdings nur schwer selektiv zur Reaktion zu bringen ist. Insbesondere bei C–H-Aktivierungsreaktionen erzielt der Catecholoboryl-Komplex schlechtere Resultate. Dies steht im Einklang mit dem Literaturbefund, dass mit B₂cat₂ und damit auch mit Catecholoboryl-Komplexen schlechtere Ergebnisse bei der Iridium-katalysierten C–H-Borylierung von Aromaten erhalten wurden.^[34,118,233] Hinzu kommt die in der Literatur beschriebene und im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Eigenschaft von Bcat-Derivaten, ungewollte Nebenreaktionen einzugehen. Im Folgenden kommt aus diesen Gründen vorwiegend der Pinacolatoboryl-Komplex [Rh(Bpin)(PET₃)₃] (**33**) zum Einsatz. Exemplarisch findet zusätzlich auf Grund der bisher relativ vielversprechenden Ergebnisse der Neopentylglycolatoboryl-Komplex [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PET₃)₃] (**53**) Verwendung.

2.2 C–H-AKTIVIERUNG

2.2.1 Kenntnisstand zu C–H-Aktivierungsreaktionen im Kontext von Borylierungsreaktionen

Die C–H-Bindungsaktivierung von organischen Substraten an einem Übergangsmetallboryl-Komplex gilt als Schlüsselschritt bei C–H-Borylierungsreaktionen. Wie bereits im Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" dargelegt, konnte dieser Teilschritt der katalytischen Borylierung exemplarisch an einigen Boryl-Komplexen gezeigt werden. In diesem und dem Abschnitt "2.1.3.3 Reaktivität der neuen Rhodium(I)-Boryl-Komplexe gegenüber Benzol" wurde erläutert, dass die Rhodium-Komplexe *trans*-[Cp*Rh(Bpin)₂(H)₂] (**20**)^[72–74] und [Cp*Rh(Bpin)₃(H)] (**21**)^[72] sowie [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**)^[69], [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) und [Rh(BO₂C₇H₁₄)(PEt₃)₃] (**54**) in der Lage sind, Benzol in stöchiometrischen Reaktionen zu borylieren. Während die Iridium-katalysierte aromatische C–H-Borylierung von vielen Arbeitskreisen bezüglich der Optimierung des Katalysators und der Reaktionsbedingungen, der Bandbreite an möglichen Substraten, der Regioselektivität sowie im Hinblick auf den Mechanismus und die Anwendung in Eintopfreaktionen untersucht wurde und wird (s. Kapitel "1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen"), findet die Rhodium-katalysierte Variante kaum Aufmerksamkeit. Im Vergleich zur ersten erscheint die Katalyse mit Rhodium-Komplexen unattraktiver, da harsche Reaktionsbedingungen vonnöten sind und geringere Selektivitäten erzielt wurden.^[73,194,201,208] Die Fähigkeit des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33**, die C–H-Bindung in Benzol, 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und Pentafluorbenzol zu aktivieren, stellt die Motivation für weitere Reaktivitätsstudien bezüglich einer C–H-Bindungsaktivierung von Aromaten und Heteroaromaten dar.

2.2.2 C–H-Aktivierung von fluorierten Aromaten

Das stetig wachsende Interesse an fluorierten organischen Verbindungen und Synthesebausteinen liegt in ihren vielen außergewöhnlichen Eigenschaften begründet, die zum größten Teil auf die Fluor-Kohlenstoff-Bindung zurückzuführen sind.^[278–283] Fluoratome sind in der Lage, mit Kohlenstoff die stabilste aller C–X-Bindungen zu bilden. Diese besitzt auf Grund der hohen Elektronegativität des Fluors einen beträchtlichen ionischen Bindungsanteil, was zu einer hohen Polarität und geringen Polarisierbarkeit sowie zu kurzen und stabilen C–F-Bindungen führt. Durch die gezielte Einführung von Fluoratomen kann die Elektronendichteverteilung in einer Verbindung relativ unabhängig von ihren sterischen Parametern verändert

werden, was zur Steuerung der Acidität, der Lipophilie und der metabolischen Stabilität ausgenutzt wird. Heute finden fluorhaltige Verbindungen eine breite Anwendung, z. B. als Pharmazeutika, Diagnostika, Agrochemikalien, Polymere, Optoelektronik- und Hochleistungsmaterialien.

Ein vielversprechender Syntheseweg zur Darstellung partiell fluorierter Synthesebausteine stellt die Derivatisierung kommerziell verfügbarer Substrate dar. Hierbei kann die Übergangsmetall-vermittelte Aktivierung einer C–H-Bindung und Einführung einer Borylgruppe als vielseitig verwendbare funktionelle Gruppe zum Einsatz kommen.

Als Beispiel für die Verwendungen von fluorierten Boronsäure-Derivaten sei 4-Fluorphenylboronsäure genannt, welches als Edukt zur Synthese von (–)-Paroxetin, einem Antidepressivum, eingesetzt werden kann (Abb. 47).^[284]

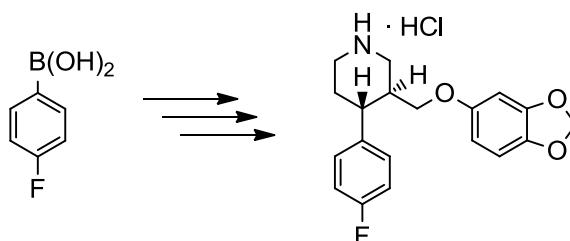


Abb. 47: Mögliche Darstellung von (–)-Paroxetin ausgehend von 4-Fluorphenylboronsäure.^[284]

2.2.2.1 Konkurrenzreaktionen und literaturbekannte C–H-Aktivierungen von fluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen

Die parallele Anwesenheit von C–H- und C–F-Bindungen in einem Substrat kann zu einer Konkurrenz zwischen C–H- und C–F-Aktivierungsreaktionen^[124–126,285–291] an Übergangsmetall-Komplexen führen.^[128] Aus energetischer Sicht ist die Spaltung einer C–F-Bindung^[124–128,132,285–302] eine besonders große Herausforderung, da diese eine außergewöhnlich hohe Bindungsdissoziationsenergie aufweist (s. Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen"). Johnson *et al.* zeigten beispielsweise, dass bei Reaktionen an $\{\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2\}$ die kinetisch kontrollierte C–H-Bindungsaktivierung reversibel erfolgt, während die C–F-Aktivierungsprodukte die thermodynamisch-stabilen Verbindungen liefert. Überraschenderweise tritt mit partiell fluorierten Pyridinderivaten ausschließlich die oxidative Addition der C–F-Bindung ein.^[130,131,303–305] Im Gegensatz dazu sind bei Platin(0)-Verbindungen mit einer Ausnahme nur C–H-Aktivierungsreaktionen bekannt. Die Ausnahme stellt die Reaktion mit 2,3,5-Trifluor-4-(trifluormethyl)pyridin dar, bei der die C–F-Bindung

in 2-Position aktiviert wird. Bei Rhodium-Komplexen ist eine Präferenz für die C–H-Bindungsspaltung zu beobachten (s. Abschnitt "2.1.3.1 Literaturbekannte C–F-Aktivierungsreaktionen von perfluorierten Aromaten sowie C–H-Aktivierungsreaktionen von hochfluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen"). Einen der Sonderfälle bildet die Umsetzung von Rhodium-Silylkomplexen mit den partiell fluorierten Aromaten Pentafluorbenzol und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin.^[123,150,273] Ferner zeigten Arbeiten von Braun *et al.*, dass der Hydrido-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) einerseits mit 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin – analog zu dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) – selektiv das C–H-Aktivierungsprodukt **41** bildet, andererseits mit 2,3,4,5-Tetrafluorpyridin ein Produktgemisch, das sowohl auf C–H- als auch C–F-Bindungsspaltungen schließen lässt, erhalten wird.^[122] Ursache hierfür könnte ein dirigierender Einfluss des Stickstoffatoms im Pyridinring sein. Folglich können die Wahl des Zentralmetalls, der Liganden, des Substrates – einschließlich der Position der C–H- bzw. C–F-Bindung – sowie die Reaktionsbedingungen einen Einfluss darauf haben, ob bevorzugt eine C–H- oder C–F-Aktivierungsreaktion stattfindet.

Nachdem im Jahre 1991 Jones und Perutz gezeigt hatten, dass der Komplex $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ nach photochemischer Abspaltung des Ethen-Liganden Hexafluorbenzol η^2 -koordiniert und anschließend eine C–F-Bindung in einer oxidativen Additionsreaktion spaltet (Abb. 39),^[270,271] gelang in weiterführenden Arbeiten die selektive C–H-

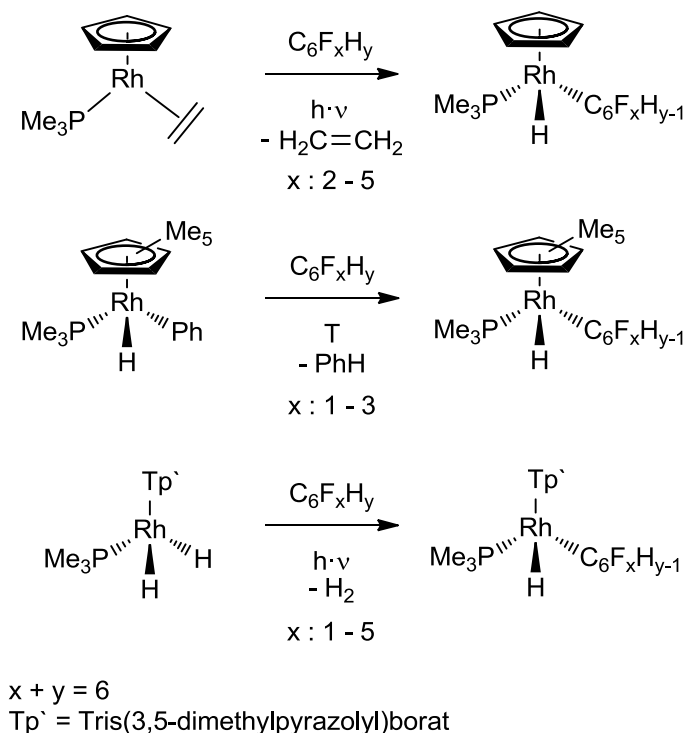


Abb. 48: Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit fluorierten Aromaten unter C–H-Aktivierung.^[306,307]

Bindungsaktivierung von partiell fluorierten Benzolen ($C_6F_xH_y$) an den Komplexen $[CpRh(\eta^2-C_2H_4)(PMe_3)]$, $[Cp^*Rh(H)_2(PMe_3)]$ und $[Cp^*Rh(H)(Ph)(PMe_3)]$, wodurch Aryl-Komplexe des Typs $[(\eta^5-C_5R_5)Rh(H)(C_6F_xH_{y-1})(PMe_3)]$ ($R = H, Me$) zugänglich wurden (Abb. 48).^[306] Solange die Aktivierung nicht durch einen nukleophilen Angriff des Rhodiums an ein hochfluoriertes Substrat initiiert wird,^[272] ist die Spaltung der C–H-Bindung favorisiert. Analoge Ergebnisse wurden bei den Umsetzungen des Komplexes $[(Tp^*)RhX]$ ($Tp^* =$ Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat; $X = PMe_3, CNC_5H_{11}$) mit partiell fluorierten Benzolen erzielt (Abb. 48).^[307,308] Theoretische Berechnungen für $\{CpRh(PH_3)\}$ zeigten, dass keine thermodynamische Präferenz für eine C–H-Bindungsaktivierung vorliegt, sondern dass die Inertheit der C–F-Bindung gegenüber der Aktivierung am Rhodium einen kinetische Ursprung hat.^[309]

2.2.2.2 Reaktivität von $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) gegenüber partiell fluorierten Aromaten und Reaktivität der entstehenden C–H-Aktivierungsprodukte

Die Reaktion von $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) mit einem 20fachen Überschuss an 1,3,5-Trifluorbenzol oder 1,3-Difluorbenzol führt zu den C–H-Aktivierungsprodukten $[Rh(2,4,6-C_6F_3H_2)(PEt_3)_3]$ (**58**) bzw. $[Rh(2,6-C_6F_2H_3)(PEt_3)_3]$ (**59**) und HBpin (Abb. 49). Der jeweils gebildete Aryl-Komplex reagiert teilweise mit HBpin – unter Freisetzung des entsprechenden fluorierten Arylboronsäureesters – zu dem Hydrido-Komplex $[Rh(H)(PEt_3)_3]$ (**40**), der

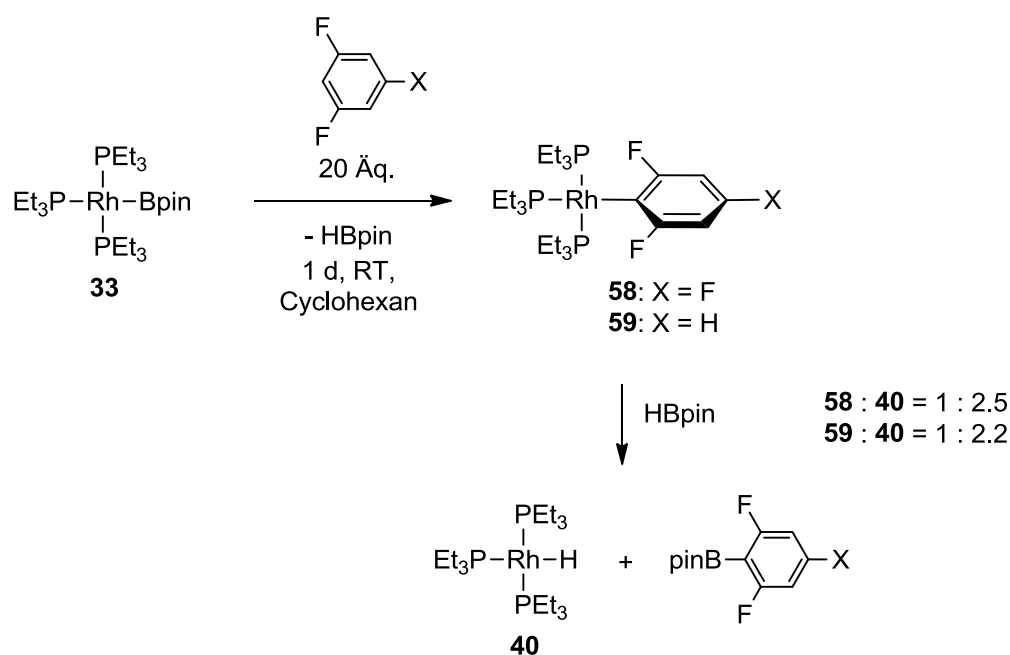


Abb. 49: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol unter C–H-Aktivierung sowie Folgereaktion der Aryl-Komplexe **58** und **59** mit HBpin.

wiederum Folgereaktionen eingehen kann (s. unten). Die Entstehung von HBpin und dem entsprechenden Boronsäureester 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ bzw. 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ lässt sich mittels einer GC-MS-Messung nachweisen, zusätzlich wurden letztere anhand eines Vergleiches der ¹¹B- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten^[310,311] identifiziert. Die Umsetzung mit 1,3,5-Trifluorbenzol läuft im Vergleich zu der mit 1,3-Difluorbenzol ein wenig schneller ab: So liegt nach sieben Stunden im ersteren Fall nur noch 14 % des Boryl-Komplexes **33** vor, während nach der gleichen Zeit 27 % an nicht-umgesetztem Komplex **33** bei der Reaktion mit 1,3-Difluorbenzol detektiert werden. Dieser Aktivitätsunterschied kann zumindest teilweise auf Unterschiede in der Elektronenarmut der Aromaten zurückgeführt werden. Nach einem Tag kann bei beiden Reaktionsansätzen die vollständige Umsetzung des Boryl-Komplexes beobachtet werden, jedoch haben zu diesem Zeitpunkt bereits die Folgereaktionen begonnen. Dies hat zur Folge, dass sich ein Produktgemisch bildet, das nach einem Tag die Aryl-Komplexe und den Hydrido-Komplex im Verhältnis von **58** : **40** = 1 : 2.5 bzw. **59** : **40** = 1 : 2.2 enthält. Dennoch gelingt die Isolierung der Komplexe [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**) und [Rh(2,6-C₆F₂H₃)(PEt₃)₃] (**59**) dank der selektiven Kristallisation aus einer *n*-Hexan-Lösung bei -30 °C. Beide Komplexe wurden mittels ¹H-, ¹³C{¹H}-, ¹⁹F- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse charakterisiert.

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **58** und **59** werden jeweils zwei Resonanzen im Integralverhältnis von 1 : 2 detektiert (Abb. 50a und b). Der zu dem Arylring *trans*-ständige Phosphanligand in **58** erzeugt ein Signal bei $\delta = 19.6$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 132$ Hz und der von **59** ein Resonanzsignal bei $\delta = 18.9$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 129$ Hz. Kopplungen zu dem Rhodiumatom, zu den zwei Phosphoratomen der *cis*-ständigen Phosphane sowie zu zwei in *ortho*-Stellung befindlichen Fluorsubstituenten am Arylliganden führen zu einem Signal mit dem Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Tripletts von Tripletts. Die Fluor-Phosphor-Kopplungskonstante liegt mit $J_{\text{F,P}} = 13$ Hz in dem dafür typischen Bereich (Literaturwerte: [Rh(4-C₅NF₄)(PEt₃)₃] (**41**): $J_{\text{F,P}} = 12.9$ Hz^[122] (simuliert); [Rh(C₆F₅)(PEt₃)₃] (**42**): $J_{\text{F,P}} = 15$ Hz^[83,123]; [Rh(4-C₆F₄CF₃)(PEt₃)₃] (**43**): $J_{\text{F,P}} = 14.2$ Hz^[83] (simuliert)). Den zum Arylliganden *cis*-ständigen Phosphanliganden in **58** lässt sich ein Signal in Form eines Dubletts von Dubletts bei $\delta = 15.0$ ppm und denen von **59** ein Signal in Form eines Dubletts von Dubletts bei $\delta = 14.6$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von jeweils $J_{\text{Rh,P}} = 145$ Hz zuordnen. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt in beiden

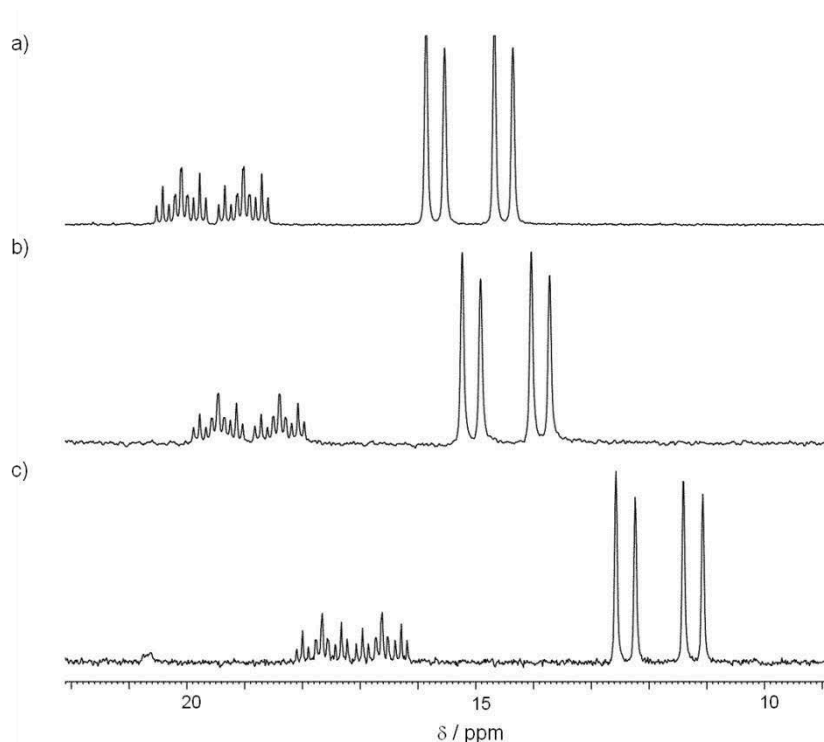


Abb. 50: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von a) $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) in C_6D_6 , b) $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) in C_6D_6 und c) $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**, s. u.) in Me_6Si_2 .

Fällen $J_{\text{P,P}} = 39$ Hz. Das Aufspaltungsmuster sowie die Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit anderen Rhodium(I)-Komplexen mit fluorierten (Hetero)arylliganden^[69,83,122,123] und bestätigen die quadratisch-planare Koordination und die Oxidationsstufe von +I am Rhodiumzentralatom. Im Vergleich zu analogen nicht-fluorierten Komplexen der Form $[\text{Rh}(\text{Ar})(\text{PEt}_3)_3]$ sind die Kopplungskonstanten ($J_{\text{Rh,P}} \approx 114 - 122$ Hz)^[312–314] für die Kopplung von dem Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphanligand und dem Rhodiumzentralatom größer, was durch den elektronenziehenden Charakter der Fluoratome und der damit einhergehenden Elektronenarmut des fluorierten Arylliganden bedingt ist. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **58** zeigt zwei Multipletts bei $\delta = -77.2$ und -121.1 ppm im Integrationsverhältnis von 2 : 1. Für die Fluoratome am Arylliganden im Komplex **59** wird ein Resonanzsignal bei $\delta = -79.3$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum detektiert, welches zwei unterschiedliche Kopplungen zu Phosphoratomen und eine zu dem Zentralmetallatom aufweist. Die chemischen Verschiebungen stehen im Einklang mit denen von ähnlichen literaturbekannten Verbindungen ($[\text{CpRh}(\text{H})(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PMe}_3)]$: $\delta = -73.6, -121.1$ ppm; $[\text{CpRh}(\text{H})(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PMe}_3)]$: $\delta = -76.6$ ppm)^[306]. Weiterhin lässt sich anhand von Signalen im aromatischen Bereich in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **58** und **59** die Anwesenheit der Arylliganden bestätigen. Die 2,4,6-Trifluorphenylgruppe in **58** führt im ^1H -

NMR-Spektrum zu einem Multiplettsignal bei $\delta = 6.60$ ppm, dessen Signalstruktur sich durch ein ^{19}F -Entkopplungsexperiment zu einem breiten Singulett vereinfacht.

Die literaturbekannte Umsetzung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin belegt, dass selektiv die C–H-Bindungen in 4-Position aktiviert werden.^[69] Jedoch erfolgt mit Pentafluorpyridin, in dem ausschließlich C–F-Bindungen vorliegen, so dass die Regioselektivität nicht durch eine eventuelle Bevorzugung der Spaltung einer Bindungsart (Chemoselektivität) beeinflusst wird, die Aktivierung auf Grund eines Borylgruppen-assistierten Mechanismus ausschließlich in 2-Position.^[69] Um die Frage der Regioselektivität bei der C–H-Bindungsaktivierung von partiell fluorierten Pyridin-Derivaten näher zu beleuchten, wurde 3,5-Difluorpyridin als Reagenz eingesetzt.

Der Komplex **33** reagiert bereits mit äquimolaren Mengen 3,5-Difluorpyridin in Cyclohexan zu dem C-H-Aktivierungsprodukt $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) und HBpin als Hauptprodukte (Abb. 51). Bedingt durch eine Folgereaktion von **60** mit dem Boran erfolgt – analog zu den Umsetzungen mit 1,3,5-Trifluor- und 1,3-Difluorbenzol – die Bildung eines Produktgemisches, das u. a. (siehe unten und Abb. 56) den Hydrido-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) zu 13 % laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen beinhaltet. Weiterhin werden HBpin und 4-Bpin-3,5- $\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2$ mittels einer GC-MS-Messung in der Reaktionslösung detektiert. Die Verbindung 4-Bpin-3,5- $\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2$ wurde außerdem mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die Fluoratome ein Resonanzsignal bei $\delta = -116.8$ ppm beobachtet. Im ^{11}B -NMR-Spektrum bestä-

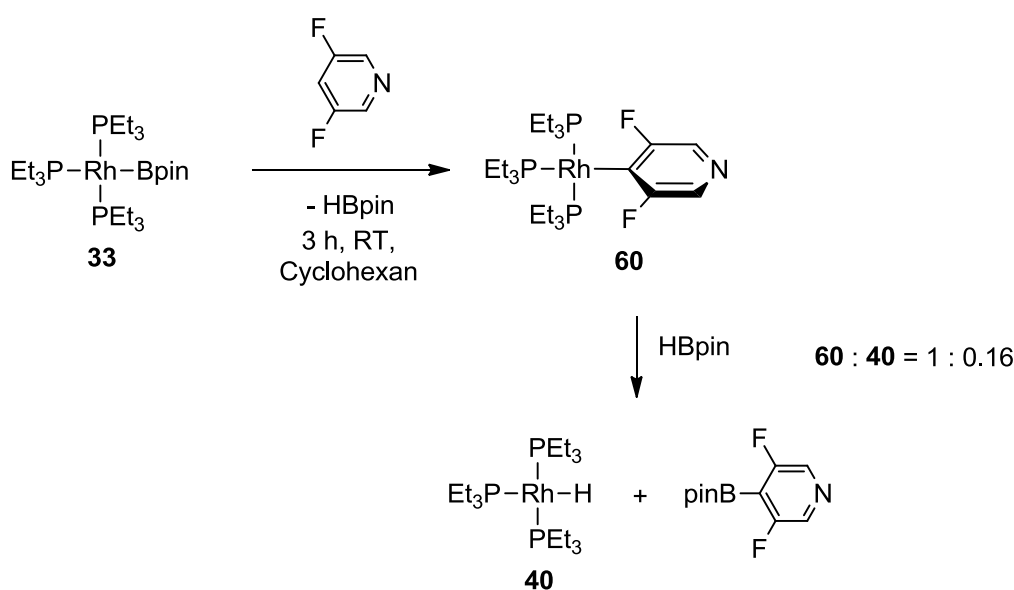


Abb. 51: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit 3,5-Difluorpyridin unter C–H-Aktivierung sowie Folgereaktion des Aryl-Komplexes **60** mit HBpin.

tigt das Signal bei $\delta = 30.0$ ppm das Vorliegen eines Pinacolesters einer Arylboronsäure.^[315]

Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit 3,5-Difluorpyridin, die innerhalb von drei Stunden in einem vollständigen Umsatz von **33** resultiert, ist trotz des stöchiometrischen Einsatzes von 3,5-Difluorpyridin signifikant schneller als die der partiell fluorierten Benzol-Derivate. Dies führt dazu, dass Folgereaktionen lediglich im geringen Maßstab stattfinden und die Verbindung **40** in wesentlich geringeren Mengen entsteht.

Die Isolierung des Aktivierungsproduktes $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) gelingt durch Kristallisation aus einer *n*-Hexan-Lösung bei -30 °C. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **60** werden zwei Resonanzsignale im Integralverhältnis von 1 : 2 detektiert (Abb. 50c). Für den Phosphanliganden, der sich in *trans*-Stellung zu dem Pyridylliganden befindet, wird bei $\delta = 17.1$ ppm ein Signal in Form eines Dubletts von Triplets von Triplets beobachtet, dessen Signalaufspaltung durch Kopplungen zu dem Rhodiumzentralatom ($J_{\text{Rh,P}} = 126$ Hz), zu den zwei Phosphoratomen der *cis*-ständigen Phosphane ($J_{\text{P,P}} = 41$ Hz) und zu den beiden Fluoratomen der Pyridylgruppe ($J_{\text{F,P}} = 13$ Hz) erzeugt wird. Das Signal, das den *cis*-ständigen Phosphanen zugeordnet werden kann, liegt bei $\delta = 11.8$ ppm in Form eines Dubletts von Dubletts mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 142$ Hz und einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 41$ Hz vor. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten von **60** sind in derselben Größenordnung wie die der Komplexe $[\text{Rh}(4-\text{C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**)^[122], $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**)^[83,123], $[\text{Rh}(4-\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**43**)^[83], $[\text{Rh}(2,4,6-\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) und $[\text{Rh}(2,6-\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) und bestätigen das Vorliegen eines quadratisch-planaren Komplexes mit Rhodium in der Oxidationsstufe +I. Ein Resonanzsignal bei $\delta = -94.1$ ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum, dessen Signalstruktur sich durch ein ^1H -Entkopplungsexperiment zu einem Dublett von Dubletts ($J_{\text{P,F}} \approx J_{\text{Rh,F}} \approx 12$ Hz) vereinfacht, sowie die Signale im aromatischen Bereich der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren lassen sich dem fluorierten Pyridylliganden zuordnen.

Die Komplexe $[\text{Rh}(2,4,6-\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**), $[\text{Rh}(2,6-\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) und $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) konnten zusätzlich durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstrukturen im Festkörper sind in Abb. 52, Abb. 53 und Abb. 54 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **58** und **59** sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Rhodiumatom in **58** und **59** ist jeweils von dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Arylliganden

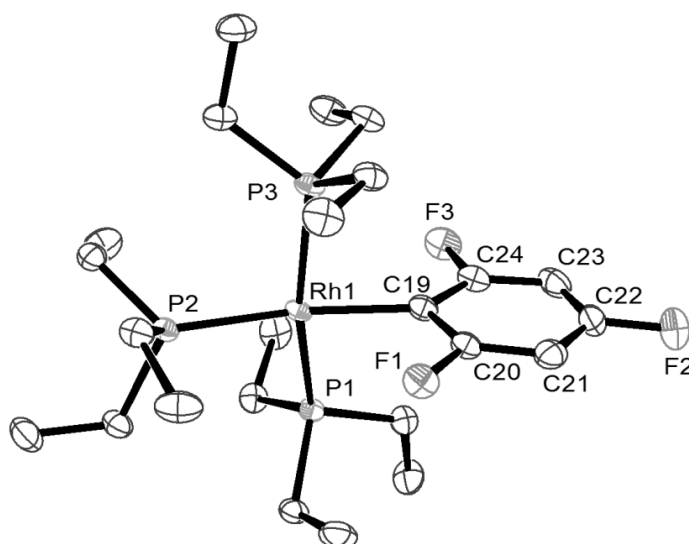


Abb. 52: Molekülstruktur von $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

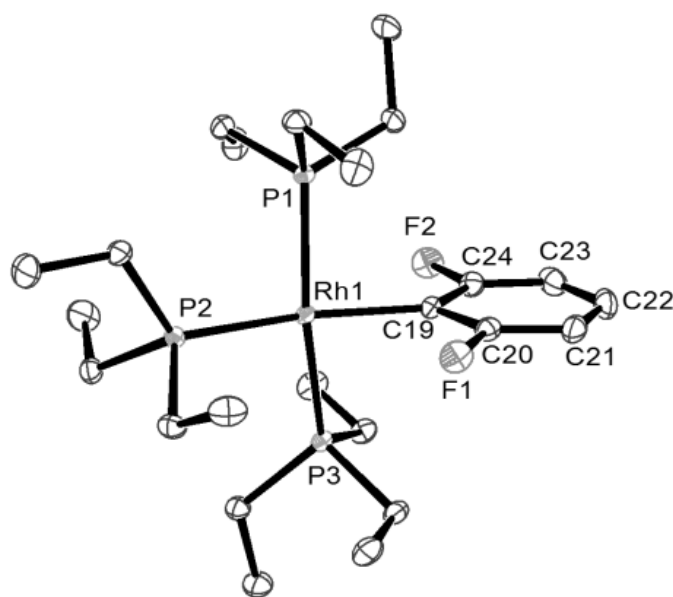


Abb. 53: Molekülstruktur von $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

und den drei Phosphoratomen der Phosphanliganden in einer verzerrt quadratisch-planaren Geometrie koordiniert. Die Abweichung von der Idealgeometrie (Winkelsumme am Rh: 363.29° in **58** bzw. 363.99° in **59**) zeigt sich u. a. in den Winkeln P2-Rh1-C19 ($164.96(5)^\circ$ in **58** bzw. $164.10(3)^\circ$ in **59**) und P1-Rh1-P3 ($162.704(17)^\circ$ in **58** bzw. $161.745(11)^\circ$ in **59**). Der dihedrale Winkel zwischen der Ebene des Arylringes und der Koordinationsebene des Metalls, die durch die Atome Rh1, P1, P2, P3 und C19 aufgespannt wird, beträgt $86.33(7)^\circ$ in

58 und $84.39(5)^\circ$ in **59**, so dass der Arylligand annähernd senkrecht zur genannten Ebene steht. Sowohl der Rh1-C19-Abstand mit $2.1000(18)$ (**58**) bzw. $2.0904(11)$ Å (**59**) als auch die Abstände zwischen dem Rhodium- und den Phosphoratomen ähneln denen, die für die Komplexe $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**, Rh-C: $2.0623(1)$ Å)^[122], $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**, Rh-C: $2.0863(13)$ Å)^[83,123] und $[\text{Rh}(4\text{-C}_6\text{F}_4\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**43**, Rh-C: $2.0773(13)$ Å)^[83] im Festkörper bestimmt wurden. Wie bereits bei den Komplexen **41** und **42** beobachtet, wird auch für die Verbindungen **58** und **59** eine "Schrägstellung" des Arylliganden ermittelt, die zu einer Differenz von 11° zwischen den Winkeln Rh1-C19-C20 und Rh1-C19-C24 führt. Eine Rhodium-Fluor-Wechselwirkung liegt jedoch nicht vor.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**; FX = F3) und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**; FX = F2)

Bindung	Länge in 58 [Å]	Länge in 59 [Å]	Bindung	Winkel in 58 [°]	Winkel in 59 [°]
Rh1-C19	2.1000(18)	2.0904(11)	C19-Rh1-P2	164.96(5)	164.10(3)
Rh1-P2	2.2818(5)	2.2861(3)	C19-Rh1-P1	87.05(5)	87.91(3)
Rh1-P1	2.2971(4)	2.2961(3)	P2-Rh1-P1	96.485(16)	96.124(11)
Rh1-P3	2.3115(4)	2.3096(3)	C19-Rh1-P3	82.97(5)	83.19(3)
F1-C20	1.371(2)	1.3696(13)	P2-Rh1-P3	96.788(17)	96.765(11)
F2-C22	1.363(2)	-	P1-Rh1-P3	162.704(17)	161.745(11)
FX-C24	1.373(2)	1.3738(14)	C24-C19-Rh1	130.52(14)	130.62(9)
C19-C24	1.374(3)	1.3890(16)	C20-C19-Rh1	119.13(13)	119.06(8)
C19-C20	1.395(2)	1.3947(16)	F1-C20-C21	114.68(16)	115.43(11)
C20-C21	1.380(3)	1.3828(16)	F1-C20-C19	117.36(16)	117.46(10)
C21-C22	1.376(3)	1.385(2)	F2-C22-C23	119.34(19)	-
C22-C23	1.365(3)	1.385(2)	F2-C22-C21	118.28(19)	-
C23-C24	1.387(3)	1.3856(17)	FX-C24-C19	118.18(17)	117.92(10)
			FX-C24-C23	114.71(16)	115.16(11)
			C21-C20-C19	127.96(17)	127.11(11)
			C22-C21-C20	115.50(18)	118.08(12)
			C23-C22-C21	122.36(19)	119.27(11)
			C24-C23-C22	116.80(18)	118.29(12)
			C19-C24-C23	127.09(18)	126.92(12)
			C20-C19-C24	110.28(17)	110.32(10)

Der Komplex $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit von **60** beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich auf Grund der unterschiedlichen Anordnungen der Ethylgruppen an den Phosphanliganden nur geringfügig in ihren Bindungslängen und -winkeln unterscheiden. Nur

eine der beiden Molekülstrukturen im Festkörper ist in Abb. 54 dargestellt und wird im Folgenden diskutiert. Tabelle 3 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln.

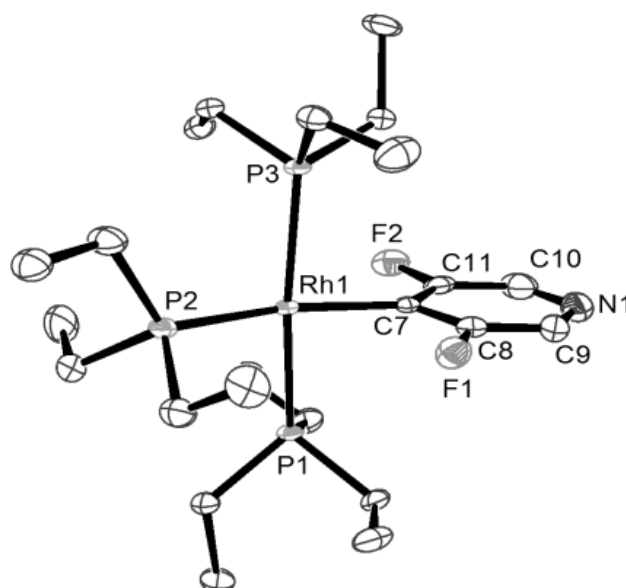


Abb. 54: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{4-(3,5\text{-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen eines abgebildet ist.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{4-(3,5\text{-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) (Die Daten des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküls sind den gezeigten Werten sehr ähnlich.)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C7	2.062(3)	C7-Rh1-P3	86.95(8)
Rh1-P3	2.2993(8)	C7-Rh1-P2	163.32(9)
Rh1-P2	2.2995(8)	P3-Rh1-P2	97.04(3)
Rh1-P1	2.3161(8)	C7-Rh1-P1	83.09(8)
F1-C8	1.370(4)	P3-Rh1-P1	161.76(3)
F2-C11	1.368(4)	P2-Rh1-P1	96.86(3)
N1-C10	1.329(5)	C11-C7-Rh1	131.4(2)
N1-C9	1.330(5)	C8-C7-Rh1	119.5(2)
C7-C11	1.383(4)	F1-C8-C9	115.6(3)
C7-C8	1.397(5)	F1-C8-C7	118.8(3)
C8-C9	1.377(5)	F2-C11-C7	118.8(3)
C10-C11	1.392(5)	F2-C11-C10	116.0(3)
		C9-C8-C7	125.6(3)
		N1-C9-C8	122.0(4)
		C10-N1-C9	116.2(3)
		C11-C10-N1	122.0(3)
		C7-C11-C10	125.2(3)
		C8-C7-C11	109.1(3)

Das Rhodiumatom ist in einer verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von der Pyridylgruppe und drei Phosphanliganden umgeben. Die durch die Atome P1, P2, P3 und C7 aufgespannte Ebene steht annähernd im rechten Winkel zu der Pyridylebene (dihedraler Winkel: $88.78(14)^\circ$). Die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P1 und P3 schließen mit dem Zentralatom Rh1 einen Winkel von $161.76(3)^\circ$ ein. Der Winkel P2-Rh1-C7 beträgt $163.32(9)^\circ$. Der Rhodium-Kohlenstoff-Abstand von $2.062(3) \text{ \AA}$ und sämtliche Rhodium-Phosphor-Abstände in **60** ($2.2993(8)$, $2.2995(8)$ und $2.3161(8) \text{ \AA}$) sind fast identisch zu denen, die für $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**, Rh-C: $2.0623(1) \text{ \AA}$; Rh-P: $2.2994(4)$ - $2.3437(4) \text{ \AA}$)^[122] ermittelt wurden.

Die beschriebenen Reaktionen mit 1,3,5-Trifluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol und 3,5-Difluorpyridin zeigen, dass die C–H- gegenüber der C–F-Bindungsaktivierung favorisiert ist und dass die jeweils aktivierte C–H-Bindung sich in Nachbarschaft zu zwei Fluorsubstituenten befindet. Diese Chemo- und Regioselektivität steht im Einklang mit der Beobachtung, dass Fluorsubstituenten auf Grund ihres induktiven Effekts die C–H-Bindungsaktivierung dirigieren können.^[128,306–308,316] Experimentelle Studien an den Systemen $\{(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_3)\}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) und $\{(\text{Tp}')\text{RhX}\}$ ($\text{Tp}' = \text{Tris}(3,5\text{-dimethylpyrazolyl})\text{borat}$; $\text{X} = \text{PMe}_3, \text{CNC}_5\text{H}_{11}$) zeigen, dass die Bildung eben jener C–H-Aktivierungsprodukte thermodynamisch favorisiert ist, bei denen die maximale Anzahl an in *ortho*-Stellung befindlichen Fluoratome erzielt wird. So liefert beispielsweise die Bestrahlung von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ in 1,3-Difluorbenzol bei tiefen Temperaturen unter Ethen-Abspaltung ein Produktgemisch an drei isomeren Aryl-Komplexen (Abb. 55). Die Bildung des Gemisches ist von kinetischen Faktoren bestimmt.^[306] Eine Erwärmung auf Raumtemperatur führt dazu, dass die Verbindungen mit null oder einem Fluoratom in *ortho*-Stellung zu dem Rhodiumzentralmetall zu dem Komplex isomerisieren, der zwei *ortho*-Fluoratome am Arylliganden trägt.^[306,308] DFT-Rechnungen sowie experimentelle Messungen belegen,^[128,307,308,316] dass die Energie einer Metall-Kohlenstoff-Bindung pro *ortho*-Fluorsubstituent um 25 - 30 kJ/mol steigt, während die Energie der entsprechenden C–H-Bindung lediglich um 10 - 12 kJ/mol zunimmt. Im Gegensatz dazu sind die Energieunterschiede für die entsprechenden Bindungen mit Fluorsubstituenten in *meta*- oder *para*-Stellung wesentlich geringer. Der Energiegewinn bei der Aktivierung der C–H-Bindung in 2-Position von 1,3-Difluorbenzol ist in folgendem Fall nicht ausreichend, um eine Regioselektivität bei der Reaktion zu erzielen: Die photochemische Umsetzung von $[(\text{Tp}')\text{Rh}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)]$ liefert selbst nach dreimonatigem Erwärmen auf 100°C ein Produktgemisch (Abb. 55).^[307] In diesem Kontext sei darauf hingewiesen, dass eine u. a.

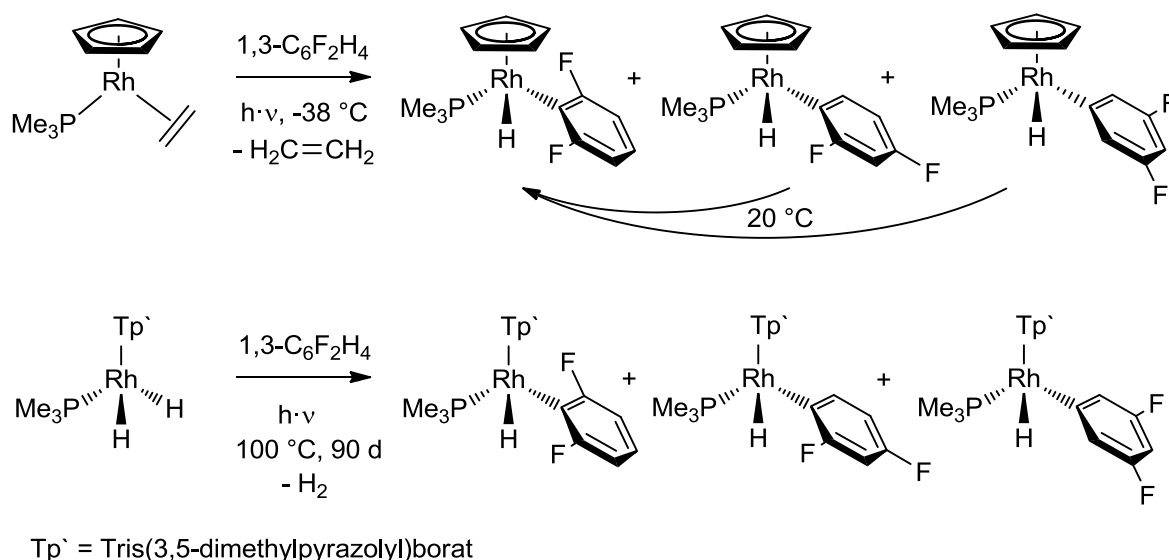


Abb. 55: Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit 1,3-Difluorbenzol unter C–H-Aktivierung.^[306,307]

durch *ortho*-Fluorsubstituenten hervorgerufene, hohe Stabilität der M–C-Bindung Folgereaktionen wie eine C–C-Bindungsknüpfung erschweren können.^[316]

Die regioselektive Aktivierung der C–H-Bindung in 4-Position von 3,5-Difluorpyridin an dem Boryl-Komplex **33** ist ein Beleg dafür, dass sich die bereits beobachtete Präferenz der Rhodium-vermittelten C–H-Bindungsaktivierung in ebendieser Position sowie die *ortho*-Dirigierung der Fluorsubstituenten ergänzen.

Die Zugabe von Triethylphosphan zu einer Lösung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und Aromaten hemmt die C–H-Aktivierungsreaktion. Dies weist darauf hin, dass die Dissoziation eines Phosphanliganden von dem Rhodiumzentralatom eine entscheidende Rolle bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der C–H-Bindungsaktivierungsreaktionen spielt.

Bemerkenswert ist ferner, dass im Gegensatz zur Reaktion von den Boryl-Komplexen mit Benzol in diesen Fällen die C–H-Bindungsaktivierung in der Bildung von Aryl-Komplexen resultiert und nicht direkt der Hydrido-Komplex [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und die Arylboronsäure-ester gebildet werden. Ein Grund dafür könnte der stabilisierende Effekt von fluorierten Liganden sein.^[317]

Die Hypothese, dass die Aryl-Komplexe in einer Folgereaktion mit dem *in situ* generierten HBpin reagieren (s. Abb. 49 und Abb. 51), konnte auf unabhängigem Wege bestätigt werden. Dafür wurden die Verbindungen [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**), [Rh(2,6-C₆F₂H₃)(PEt₃)₃] (**59**) und [Rh{4-(3,5-C₅NF₂H₂)}(PEt₃)₃] (**60**) in Cyclohexan mit einem Äquivalent HBpin versetzt. Nach einem Tag bei Raumtemperatur wird NMR-spektroskopisch die Bildung von

$[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) als Hauptprodukt nachgewiesen, wobei die Umsetzung je nach Substrat in unterschiedlichem Maße erfolgt. Aus mechanistischer Sicht kann die Reaktion der Aryl-Komplexe mit HBpin die reversible Generierung eines Rhodium(III)-Boryl-Intermediats beinhalten, welches den borylierten Aromaten auf Grund der bevorzugten Bildung von C–B-Bindungen eliminiert. Eine reduktive Eliminierung eines Tolyboronsäureesters nach einer oxidativen Addition von B_2cat_2 oder HBcat wurde beispielsweise an dem Komplex $[\text{Os}(\text{Bcat})(^o\text{Tol})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ beobachtet.^[318] Ebenfalls denkbar für die Bildung von **40** und den Arylboronsäureestern ausgehend von den Aryl-Komplexen ist ein konzertierter Reaktionsverlauf.^[57]

Weiterhin wurde die Reaktivität des Hydrido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) gegenüber den partiell fluorierten Aromaten untersucht. Überraschenderweise bilden sich ebenfalls bei der Umsetzung von **40** mit 1,3,5-Trifluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol oder 3,5-Difluorpyridin die entsprechenden Aryl-Komplexe **58** - **60** (Abb. 56). Die C–H-Aktivierung erfolgt in unterschiedlichem Maße. Während mit äquimolaren Mengen an 3,5-Difluorpyridin nach zwei Stunden bei Raumtemperatur ein 52 %iger Umsatz erzielt werden kann, muss für die Benzol-Derivate ein 20facher Überschuss gewählt werden. Im Falle von 1,3,5-Trifluorbenzol wird so nach einem Tag bei Raumtemperatur einen Umsatz von 28 % und im Falle von 1,3-Difluor-

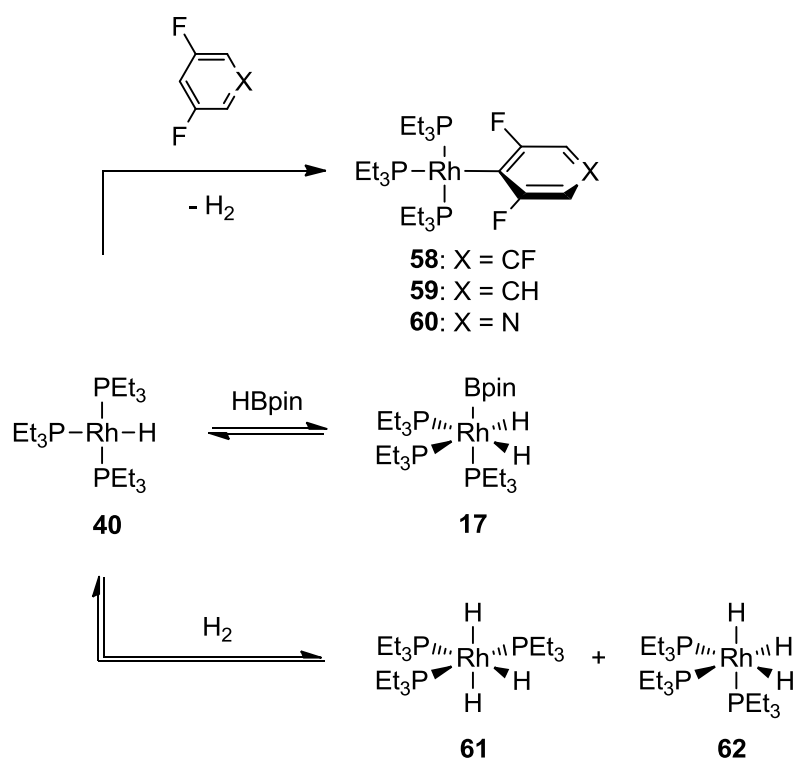


Abb. 56: Reaktion des Hydrido-Komplexes **40** mit partiell fluorierten Aromaten, HBpin und H_2 , die die Bildung der Nebenprodukte bei der Reaktionen von **33** mit den partiell fluorierten Aromaten erklärt.^[70,121]

benzol nach vier Tagen bei 50 °C einen Umsatz von 9 % generiert. Dass der Komplex **40** in der Lage ist, C–H-Bindungen von Aromaten zu aktivieren, ist bemerkenswert, da zuvor bis auf die Umsetzung mit dem leicht zu aktivierenden 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin keine derartige Reaktion bekannt war.^[122]

Bei der Umsetzung von **40** mit 3,5-Difluorpyridin wurde ein Produktgemisch aus **40** und $[\text{Rh}\{4-(3,5\text{-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) sowie geringen Mengen *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) sowie *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 : 0.06 : 0.01 detektiert, nachdem nach einer zweistündigen Reaktionszeit bei Raumtemperatur die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst worden war. Die Verwendung von 1,3,5-Trifluorbenzol ergibt nach einem Tag bei Raumtemperatur ein Gemisch aus **40** und $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) sowie geringen Mengen *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) sowie *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) im Stoffmengenverhältnis von 3.4 : 1 : 0.3 : 0.05, während der Einsatz von 1,3-Difluorbenzol nach vier Tagen bei 50 °C zu einem Gemisch aus **40** und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) im Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 führt.

Die Entstehung der zusätzlichen Produkte *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) und *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**), die bei einigen Reaktionen in geringen Mengen auftreten, kann durch die Reaktion von **40** mit elementarem Wasserstoff, welcher formal bei der C–H-Aktivierungsreaktion von **40** und einem Aromaten entsteht, erklärt werden (Abb. 56).^[121]

Diese Ergebnisse bezüglich der Reaktivität von **40** sowie der Aryl-Komplexe **58** - **60** erklären die Beobachtungen der Nebenprodukte bei den oben beschriebenen Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit den partiell fluorierten Aromaten (Abb. 49 und Abb. 51). Neben der Bildung der Trihydrido-Komplexe *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) sowie *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) wird hierbei außerdem die von *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**17**)^[70] in geringen Mengen beobachtet, die sich durch eine Reaktion von **40** mit *in situ* generiertem H_2 bzw. HBpin erklären lassen (Abb. 56). Die Produkte **17**, **61** und **62** konnten nach Austausch des Lösungsmittels gegen Toluol- d_8 anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten bei 203 K mit Literaturwerten identifiziert werden.^[70,121] Auf diesem Weg werden die Komplexe *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) und *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) zu 4 bzw. 1 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an **33**) ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol als Substrat, die Komplexe *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**17**) und *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) zu 6 bzw. 1 % ausgehend von 1,3-Difluorbenzol als Substrat sowie die Komplexe *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**17**) und *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) zu 4 bzw. 3 % ausgehend von 3,5-Difluorpyridin als Substrat durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Die Zugabe von Norbornen zum Abfangen des *in situ* generierten HBpin erwies sich bei der Umsetzung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**33**) mit 3,5-Difluorpyridin als erfolgreich. Werden äquimolare Mengen Norbornen zu einer Lösung von **33** und dem Pyridin-Derivat in Me_6Si_2 gegeben, wird nach fünf Stunden bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch ein Produktgemisch detektiert, das nach 20 Stunden quantitativ zu $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**60**) umgesetzt ist (Abb. 57). Als Beiprodukt geht hydroboriertes Norbornen hervor, welches mittels einer GC-MS-Messung nachgewiesen wurde. Als problematisch stellt sich jedoch zum einen dessen Abtrennung von dem Pyridyl-Komplex **60** und zum anderen die – wenn auch schwache – Reaktivität des Boryl-Komplexes **33** gegenüber Norbornen heraus.¹⁶ Dies bedingt vermutlich, dass die Verwendung von Norbornen bei der vergleichsweise langsamen Umsetzungen von **33** mit 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol nicht die gewünschte quantitative Darstellung der entsprechenden Aryl-Komplexe **58** und **59** ermöglicht sowie dass eine katalytische Durchführung der C–H-Borylierung mit Norbornen nicht gelingt.

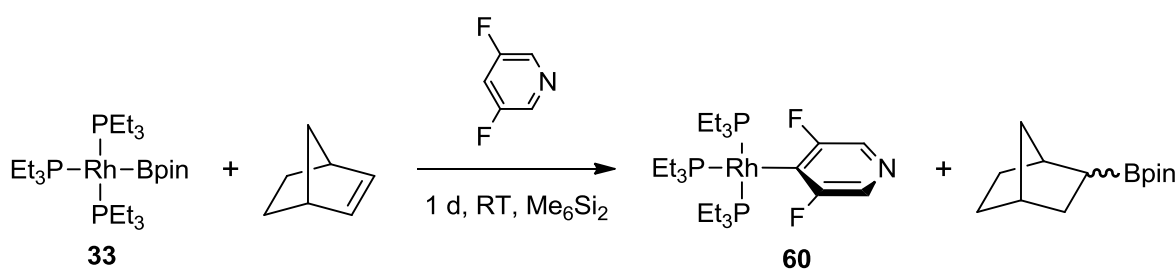


Abb. 57: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit 3,5-Difluorpyridin unter C–H-Aktivierung in Gegenwart von Norbornen.

Im Hinblick auf eine katalytische Durchführung der C–H-Borylierungsreaktionen von partiell fluorierten Aromaten wurden die Aryl-Komplexe **58** - **60** in Cyclohexan oder Me_6Si_2 mit B_2pin_2 versetzt (Abb. 58). Dabei wird im Falle der Phenyl-Komplexe $[\text{Rh}(2,4,6-\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**58**) und $[\text{Rh}(2,6-\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**59**) eine langsame Umsetzung zu dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**33**) und dem entsprechenden Phenylboronsäure-ester NMR-spektroskopisch beobachtet. Die Bildung der borylierten Organyle kann ebenfalls mittels einer GC-MS-Messung nachgewiesen werden. Nach zehn (ausgehend von **58**) bzw. fünf Tagen (ausgehend von **59**) bei Raumtemperatur ist die Reaktion vollständig. Die Verbindung $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{P}(\text{Et}_3)_3)_3]$ (**60**) reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit

¹⁶ Hierbei könnten beispielsweise eine Substitution eines Phosphanliganden gegen einen η^2 -gebundenen Norbornenliganden und die Insertion der C=C-Bindung des Norbornens in die Rh–B-Bindung erfolgen. Die entstehenden Nebenprodukte wurden jedoch nicht weiter untersucht.

dem Diboran. Zum Vergleich durchgeführte Untersuchungen mit dem Pyridyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**) ergeben ein ähnliches Ergebnis. In Relation zu Phenyl-Komplexen weisen literaturbekannte Komplexe mit fluorierten Pyridylliganden eine hohe Stabilität und häufig geringe Reaktivität auf, was sich hauptsächlich auf die Stärke der Metall-Kohlenstoff-Bindung zurückführen lässt.^[122,319–322] Es sei ferner darauf hingewiesen, dass auch die stöchiometrische Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{2-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) mit B_2pin_2 weder quantitativ noch selektiv abläuft.^[83]

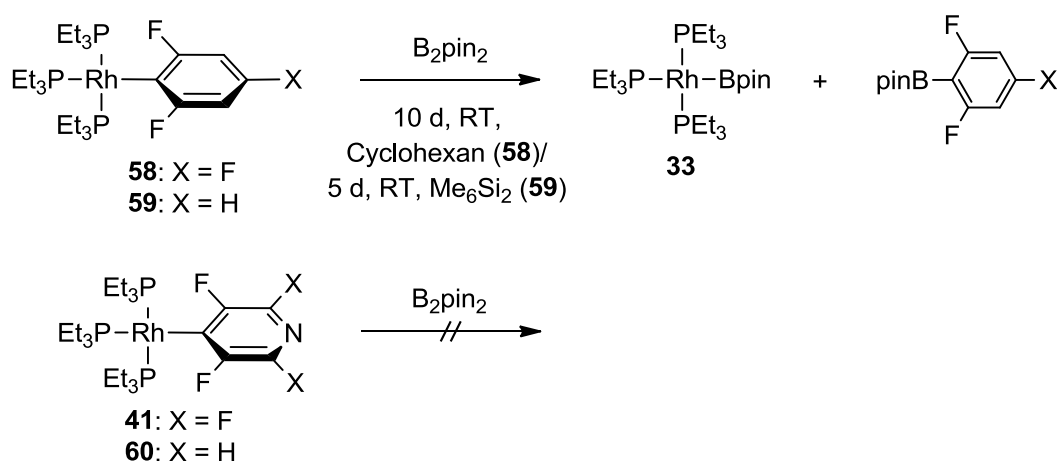


Abb. 58: Zugabe von B_2pin_2 zu den Phenyl-Komplexen **58** und **59** sowie den Pyridyl-Komplexe **41** und **60**.

Eine zu der in Abb. 58 gezeigte analoge Reaktion gelang Marder und Perutz *et al.* im Jahre 2007 (s. Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" und Abb. 19).^[150] Sie setzten verschiedenste Pyridyl-Komplexe der Form $[\text{Rh}(\text{Ar}^{\text{F}})(\text{PMe}_3)_3]$ (Ar^{F} = fluorierter Pyridylligand) mit einem Überschuss an B_2cat_2 um und erhielten quantitativ den eine thermodynamische Senke darstellenden Komplex $[\text{Rh}(\text{Bcat})_3(\text{PMe}_3)_3]$ (**16**) und die entsprechenden Arylborsäureester. Im Kontext dieser erfolgreichen Literaturstudien mit Bcat-Derivaten rückt die Untersuchung der Reaktivität von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen mit anderen Borylgruppen in den Fokus.

Die exemplarischen Umsetzungen der Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) mit einem 20fachen Überschuss an 1,3,5-Trifluorbenzol bzw. von **53** mit einem 20fachen Überschuss an 1,3-Difluorbenzol belegen eine zu $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) analoge Reaktivität dieser Komplexe (Abb. 59). Abermals wird innerhalb eines Tages die Bildung der Arylkomplexe **58** bzw. **59** sowie des Hydrido-Komplexes **40** als Hauptprodukte im Integralverhältnis von 1 : 1 (ausgehend von **53** sowohl mit 1,3,5-Trifluorbenzol als auch mit 1,3-Difluorbenzol) oder 2 : 1 (ausgehend von **52** mit

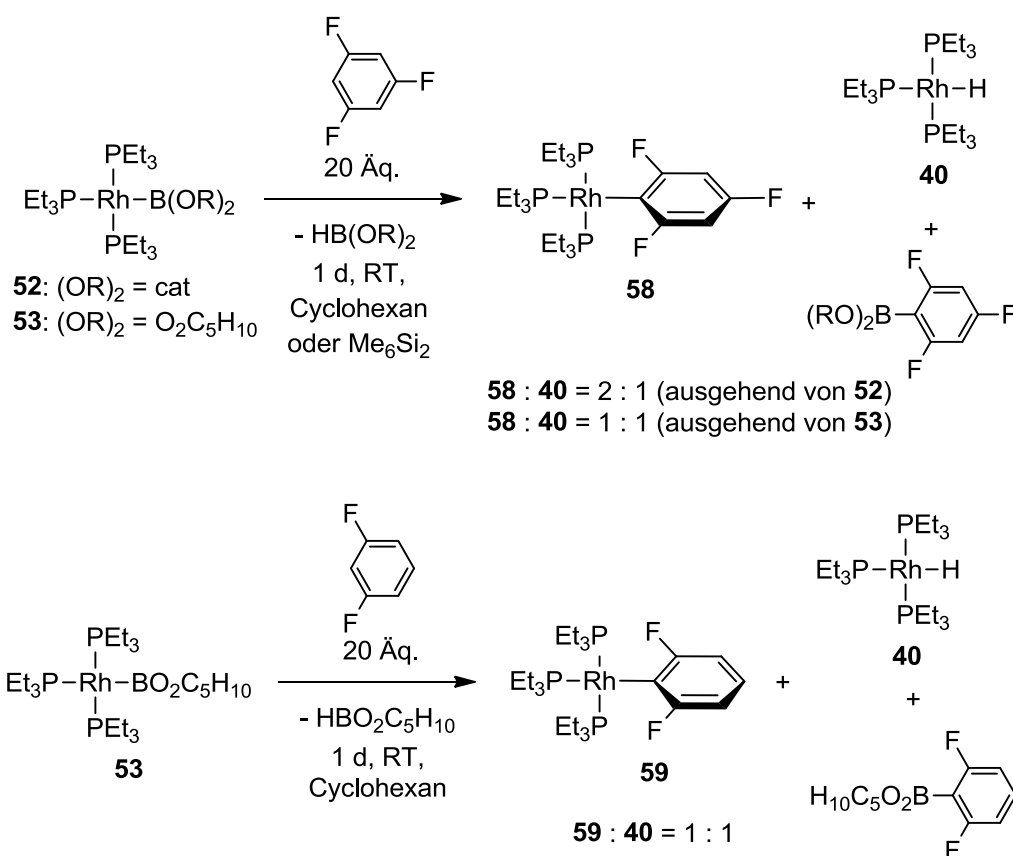


Abb. 59: Reaktion der Boryl-Komplexe **52** und **53** mit 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol unter C–H-Aktivierung sowie die Produkte der Folgereaktion der Aryl-Komplexe **58** und **59** mit Boran.

1,3,5-Trifluorbenzol) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Bezüglich einer gezielten Darstellung der Aryl-Komplexe **58** und **59** liefern die Umsetzungen von **53** leicht bessere Ausbeuten als die von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) oder **52**.

Die Entstehung der Boronsäureester 2-Bcat-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$, 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ -1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ und 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ -1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ lässt sich mittels einer GC-MS-Messung nachweisen. Das borylierte Benzol-Derivat 2-Bcat-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ wurde zusätzlich durch einen Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturdaten^[275] identifiziert. Die Charakterisierung der neuen Verbindung 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ -1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ erfolgte mittels ^1H -, ^{11}B - und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzen im Integralverhältnis von 2 : 1 bei $\delta = -98.8$ und -106.8 ppm mit einer Fluor-Fluor-Kopplungskonstante von $J_{\text{F,F}} = 8$ Hz detektiert. Die chemischen Verschiebungen sind ähnlich zu denen, die für 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ und 2-Bcat-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ ermittelt wurden.^[275,310] Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 26.6$ ppm, welches in dem typischen Bereich für Neopentylglycolester von Arylboronsäuren (Literaturwerte für $\text{PhBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$: $\delta = 26.8/26.9$ ppm)^[254,277] liegt. Das Produkt 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ -1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ist zwar literaturbekannt,^[323] jedoch existieren keine ^{11}B - und ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten. Messungen ergeben im ^{11}B -NMR-Spektrum ein

Signal bei $\delta = 25.0$ ppm und im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulettsignal bei $\delta = -102.1$ ppm. Diese Werte sind vergleichbar mit ähnlichen Verbindungen.^[254,277,311]

2.2.2.3 Katalytische C–H-Borylierungsreaktionen von partiell fluorierten Aromaten mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**)

Aufbauend auf den stöchiometrischen Reaktionen wurde die Möglichkeit einer katalytischen Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol mittels einer C–H-Bindungsaktivierung untersucht. Dazu werden die beide Substrate jeweils mit B_2pin_2 in Gegenwart von 3.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) umgesetzt (Abb. 60). Die Reaktion wird in Cyclohexan bei 50 °C mit einem sechsfachen Überschuss an Aromat bezogen auf die Stoffmenge an Diboran durchgeführt.¹⁷

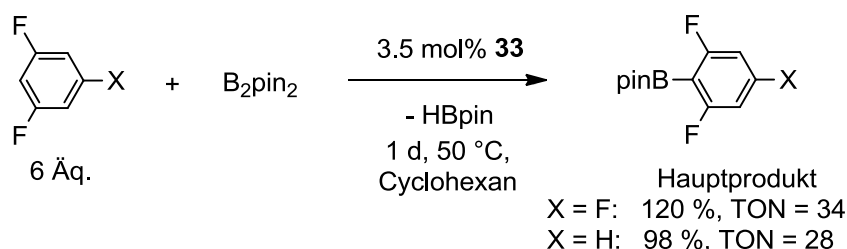


Abb. 60: Katalytische Darstellung von 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ und 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ als Hauptprodukte unter Verwendung von 3.5 mol% **33** als Katalysator.

NMR-spektroskopische Untersuchungen nach einem Tag belegen die Bildung von 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ in einer Ausbeute¹⁸ von 120 % bzw. von 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ in einer Ausbeute von 98 % als Hauptprodukte. Dies entspricht bezüglich der C–H-Borylierungsschritte einer TON von 34 bzw. 28. Dass die Ausbeute, die auf der Stoffmenge an B_2pin_2 basiert, einen Wert von 100 % überschreitet, zeigt auf, dass HBpin bei dem katalytischen Borylierungsprozess ebenfalls als Borylierungsreagenz fungieren kann. In der Literatur sind sowohl Beispiele für den Einsatz einer als auch beider Bpin-Einheiten des Diborans als Borylierungsreagenz in katalytischen C–H-Borylierungsreaktionen bekannt.^[194] Eine energetische Betrachtung zeigt, dass die Borylierung mit HBpin weniger thermodynamisch favorisiert ist als die mit B_2pin_2 .^[151] Die Entstehung von HBpin bei der Katalyse wurde mittels einer GC-MS-Messung

¹⁷ Es wurde ein externer fluorhaltiger Standard verwendet, der in den Zwischenraum zwischen NMR-Röhrchen und PFA-Gefäß gefüllt wurde. Um ein Verdampfen des Substrates sowie des Standard zu verhindern, wurde die Reaktion in einem Young-NMR-Rohr durchgeführt.

¹⁸ Die Produktverhältnisse wurden mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Umsätze basieren auf der Stoffmengen an B_2pin_2 .

und des charakteristischen Signals im ^1H -NMR-Spektrum verifiziert, während die Bildung von H_2 nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Umsetzung von 1,3,5-Trifluorbenzol wurden weiterhin geringe Mengen (8 %) an dem zweifach borylierten Benzol-Derivat 2,4-(Bpin) $_2$ -1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}$ mittels einer GC-MS-Messung und der ^{19}F -NMR-Spektroskopie detektiert. Die Verbindung erzeugt im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Signale im Integralverhältnis von 1 : 2, wobei das Signal, das dem Fluoratom in 3-Position zugeordnet werden kann, bei $\delta = -84.4$ ppm in Form ein Triplets erscheint und das der Fluorsubstituenten in 1- und 5-Position bei $\delta = -93.6$ ppm in Form eines Dubletts von Dubletts auftritt. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{F,F}} = 7$ Hz und $J_{\text{H,F}} = 9$ Hz. Die Umsetzung von 1,3-Difluorbenzol liefert verschiedene nicht weiter identifizierte mono- und diborylierte Produkte in einer Gesamtausbeute¹⁹ von 37 %. Somit scheinen unter katalytischen Bedingungen ebenfalls Produkte kinetisch kontrollierter Reaktionen zu entstehen.

Das borylierte Produkt 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ konnte bereits in der Literatur beispielsweise durch die Umsetzung der entsprechenden Phenylboronsäure mit Pinacol^[324] oder durch eine Iridium- oder Rhodium-katalysierte C–H-Borylierungsreaktion von 1,3,5-Trifluorbenzol mit HBpin bei 150 °C synthetisiert werden.^[25,201] So wird laut Smith III. *et al.* mit 2 mol% $[(\text{Cp}^*)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ als Katalysator und einem zweifachen Überschuss an Aromat ein Produktgemisch aus $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2(\text{Bpin})$ (46 %), $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}(\text{Bpin})_2$ (7 %) und $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3(\text{Bpin})$ (6 %) erhalten.^[201] Die Verwendung von 2 mol% $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{COD})]$ und 4 mol% dmpe bei hohen Temperaturen liefert das monoborylierte 1,3,5-Trifluorbenzol-Derivat in einer isolierten Ausbeute von 63 %, wenn vier Äquivalente des Arens eingesetzt werden, und das dreifach borylierte Derivat in einer isolierten Ausbeute von 76 %, wenn für die Reaktion ein fünffacher Überschuss an HBpin gewählt wird.^[25] Die Verbindung 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ ist durch eine Miyaura-Borylierungsreaktion ausgehend von dem entsprechenden Phenylbromid zugänglich.^[311] Ihre Bildung wurde weiterhin bei einer Iridium-katalysierten C–H-Borylierungsreaktion von 1,3-Difluorbenzol beobachtet.^[311,325] Bei dieser Reaktion entsteht ein Produktgemisch, wobei das Isomer 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ das der drei isomeren Produktverbindungen darstellt, das in geringsten Mengen enthalten ist. Da die Regioselektivität solcher aromatischen Borylierungsreaktionen mit Iridium-Katalysatoren in der Regel von sterischen Faktoren bestimmt ist,^[194,195,326,327] entsteht als Hauptprodukt das in 5-Position borylierte Derivat. Ein dirigierender Effekt der Fluorsubstituenten wird dabei nicht

¹⁹ Die Bestimmung der Produktverhältnisse mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie basiert auf der Annahme, dass keine C–F-Bindungsaktivierung erfolgt, da weder HF noch FBpin NMR-spektroskopisch detektiert wurden.

beobachtet. In der Literatur sind weitere Beispiele für die Darstellung von Arylboronsäureestern mit einem oder mehreren Fluoratomen oder Trifluormethylgruppen als Substituenten am aromatischen Ring mittels C–H-Borylierungsreaktionen bekannt.^[26,201,202,208,229,328–330]

Exemplarisch gelang es im Rahmen dieser Arbeit zu zeigen, dass ebenfalls eine katalytische Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und B₂(O₂C₅H₁₀)₂ in Gegenwart von 5 mol% [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) möglich ist (Abb. 61). Bei der Verwendung eines sechsfachen Überschusses an Aromat wird nach einem Tag bei 50 °C das monoborylierte 1,3,5-Trifluorbenzol-Derivat zu 95 %²⁰ – bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an Diboran – gebildet. Dies entspricht einer TON von 19 bezüglich der C–H-Borylierungsschritte.

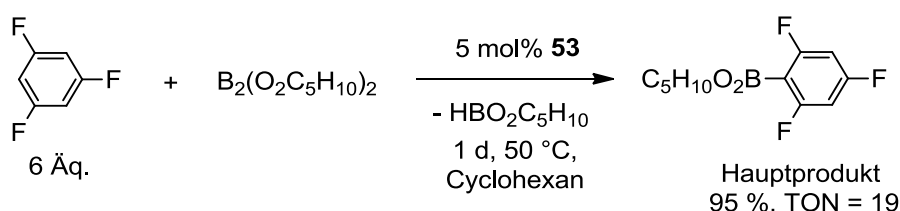


Abb. 61: Katalytische Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ als Hauptprodukt unter Verwendung von 5 mol% **53** als Katalysator.

Auf Grund der beobachteten Reaktivität von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) gegenüber partiell fluorierten Aromaten wurde dieser Komplex hinsichtlich seiner Fähigkeit als Katalysator oder als dessen Vorläufer²¹ in C–H-Borylierungsreaktionen untersucht. In Gegenwart von katalytischen Mengen an **40** (5 mol%) reagieren 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol mit B₂pin₂ in Cyclohexan jeweils hauptsächlich zu den monoborylierten Benzol-Derivaten 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ und 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ (Abb. 62). Anhand der ¹⁹F-NMR-Spektren konnte eine Ausbeute von 112 % bzw. 83 % nach einem Tag bestimmt werden, welche einer TON von 22 bzw. 17 bezüglich der C–H-Borylierungsschritte entspricht. Die erzielten Umsätze liegen in einem guten Bereich und sind unwesentlich geringer als die bei der Verwendung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) als Katalysator. Dass **40** ebenfalls erfolgreich für die C–H-Borylierung mit anderen Diboranen eingesetzt werden kann, soll an einem Beispiel mit dem Diboran B₂(O₂C₅H₁₀)₂ gezeigt werden (Abb. 62). Hierbei wird nach einem Tag bei 50 °C in Cyclohexan aus 1,3,5-Trifluorbenzol 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ zu 97 % generiert.

²⁰ Es wurde ein externer fluorhaltiger Standard verwendet, der in den Zwischenraum zwischen NMR-Röhrchen und PFA-Gefäß gefüllt wurde. Um ein Verdampfen des Substrates sowie des Standard zu verhindern, wurde die Reaktion in einem Young-NMR-Rohr durchgeführt.

²¹ Im Folgenden wurden für den Hydrido-Komplex **40** die Bezeichnung Katalysator gleichwertig für Katalysatorvorläufer verwendet.

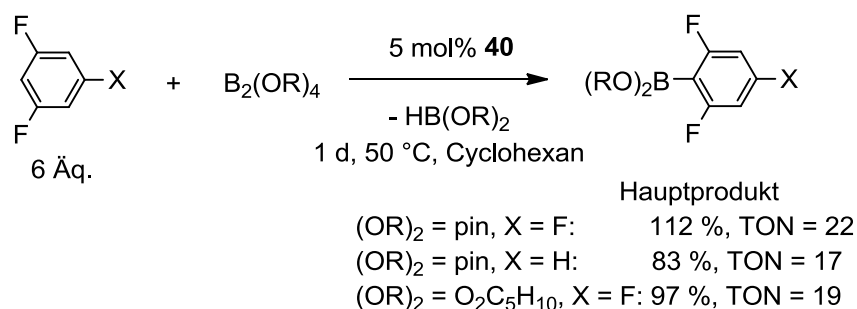


Abb. 62: Katalytische Darstellung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂, 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ und 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H als Hauptprodukte unter Verwendung von 5 mol% **40** als Katalysator.

In der Literatur sind keine Beispiele bekannt, bei denen der Rhodiumhydrido-Komplex [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) als Katalysator in aromatischen C–H-Borylierungsreaktion eingesetzt wurde. Jedoch ist erwähnenswert, dass es laut DFT-Rechnungen bei der Rhodium-katalysierten benzyllischen Borylierung von Toluol-Derivaten wesentlich wahrscheinlicher ist, dass ein 14 VE-Rhodium(I)-Hydrido-Komplex – als dass eine Verbindung mit einer Borylgruppe – die aktive Spezies darstellt.^[67,210]

Bei der hier beschriebenen Borylierungsreaktion kann aus mechanistischer Sicht der katalytische Prozess ausgehend von dem Hydrido-Komplex **40** durch die Bildung des Aryl-Komplexes (**58** oder **59**, Reaktion I), der mit B₂pin₂ unter Freisetzung des borylierten Aromaten zu dem Boryl-Komplex **33** reagiert, initiiert werden (Abb. 63, Reaktion II). Anschließend aktiviert **33** die C–H-Bindung eines weiteren Substratmoleküls, so dass unter

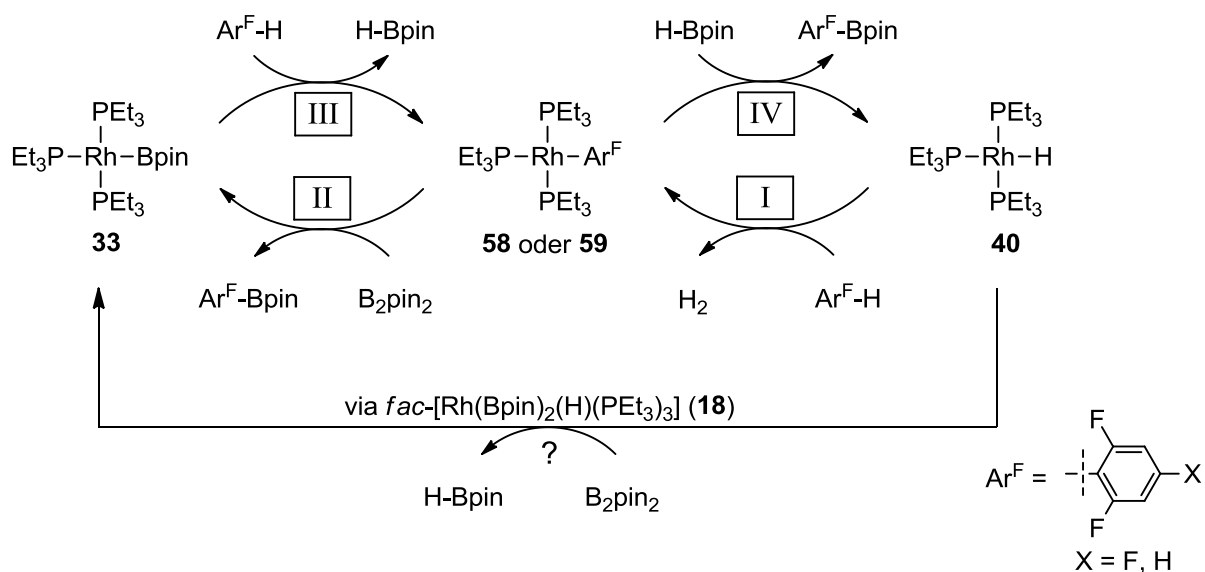


Abb. 63: Möglicher Reaktionsverlauf bei der katalytischen Darstellung von fluorierten Arylboronsäureestern unter C–H-Borylierung ausgehend von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**), basierend auf den in stöchiometrischen Umsetzungen nachgewiesenen Einzelreaktionen.

Freisetzung von HBpin der Aryl-Komplex (**58** oder **59**), zurückgewonnen wird (Reaktion III). Der Aryl-Komplex kann daraufhin sowohl mit B_2pin_2 , als auch mit dem *in situ* gebildeten HBpin reagieren (Reaktion III oder IV), wobei beide Reaktionen den entsprechenden Arylboronsäureester Ar^F-Bpin liefern. Die letztere Reaktion, Reaktion IV, scheint jedoch weniger favorisiert abzulaufen, da nach einer Reaktionszeit von einem Tag größere Mengen an HBpin detektiert werden.

Überdies ist aber auch die Bildung des Boryl-Komplexes $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) aus dem Hydrido-Komplex **40** unter Addition von B_2pin_2 und Eliminierung von HBpin denkbar (Abb. 63, unten). Es ist bekannt, dass *fac*- $[Rh(Bpin)_2(H)(PEt_3)_3]$ (**18**) mit der Verbindung $[Rh(H)(PEt_3)_3]$ (**40**) und B_2pin_2 im Gleichgewicht steht, jedoch konnte die Bildung von **33** durch reduktive Eliminierung von HBpin aus **18** nicht NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Allerdings weisen einige Beobachtungen darauf hin, dass eine solche Reaktion während katalytischer Borylierungsprozesse stattfindet. Dazu zählt ferner, dass der Komplex **40** hinsichtlich der SCX_3 -dirigierten, aromatischen C–H-Borylierung (s. Kapitel "2.2.4 *Ortho*-C–H-Aktivierung von aromatischen SCX_3 -Verbindungen") in Gegenwart von B_2pin_2 eine katalytische Darstellung der entsprechenden Arylboronsäureester ermöglichen kann, andererseits aber in Abwesenheit von B_2pin_2 keinerlei Reaktivität gegenüber SCX_3 -haltigen Aromaten zeigt. Ein weiterer Hinweis dafür, dass ausgehend von einem Hydrido-Komplex die Bildung der katalytisch aktiven borylierten Spezies erfolgen muss, ist die katalytische Durchführbarkeit der Borylierung von N–H-Bindungen mit **33** (s. Kapitel "2.3 N–H-AKTIVIERUNG"), bei der eine stöchiometrische Umsetzung ausgehend von **33** den Hydrido-Komplex **40** liefert. Wenn es sich somit bei dem Komplex $[Rh(H)(PEt_3)_3]$ (**40**) um einen Präkatalysator handelt, kann dies als ein Grund für die leicht geringeren Umsätze bei der C–H-Borylierungsreaktion von 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol im Vergleich zu **33** angeführt werden. Fraglich ist bezüglich der aktiven Spezies und der intermediär gebildeten Verbindung die Anzahl der jeweils gebundenen Phosphanliganden. Sowohl die stöchiometrische Aktivierung als auch die katalytische Borylierung von 1,3,5-Trifluorbenzol mit $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) als Katalysator wird durch die Zugabe von Triethylphosphan stark gehemmt. Dies deutet darauf hin, dass ein Phosphandissoziationsschritt während des katalytischen Reaktionsverlaufs eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Schritt erfolgt vermutlich nach der Koordination des Substrates bzw. nach dem Eintreten des Substrats in die Koordinationsphäre des Zentralmetallatoms und vor der oxidativen Addition des Substrates. Inwiefern die stöchiometrische Reaktion von $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) zu einem Aryl-Komplex sowie der katalytische Prozess der Darstellung der borylierten und fluorierten Benzol-

Derivate über die Bildung eines Rhodium(III)-Intermediats durch oxidative Addition und nicht mittels einer konzertierten Metall-Kohlenstoff- und Bor-Wasserstoff-Bindungsbildung (beispielsweise über Metatheseschritte oder nach einem Ligand- oder σ -Komplex-unterstützten Mechanismus) erfolgt, kann durch die zur Verfügung stehenden analytischen Daten nicht aufgeklärt werden und bleibt offen. Nichtsdestotrotz gelang es, die einzelnen mutmaßlichen Reaktionsschritte der katalytischen C–H-Borylierung sowie von Nebenreaktionen in unabhängigen stöchiometrischen Reaktionen durchzuführen, um so einen mechanistischen Einblick zu gewinnen. Dabei ist zumindest teilweise – vor allem im Hinblick auf die Reaktion von **33** mit Benzol, bei der kein Phenyl-Komplex nachgewiesen wurde – der stabilisierende Effekt von fluorhaltigen Arylliganden für die Isolierung der Rhodium(I)-Aryl-Komplexe **58** - **60** von Bedeutung, die vermutlich Intermediate in den katalytischen C–H-Borylierungsreaktion sind.

2.2.2.4 Exkurs: $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) als Katalysator in der C–F-Borylierungsreaktion von Pentafluorpyridin und der C–H-Borylierungsreaktion von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin

Die katalytische C–F-Borylierung von Pentafluorpyridin mit B_2pin_2 in Gegenwart von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) resultiert selektiv in der Bildung des in 2-Position borylierten Tetrafluorpyridin-Derivats,^[69] wie bereits in Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" beschrieben. Dies steht im Einklang mit der stöchiometrischen Reaktion von **33** mit Pentafluorpyridin, welche zu einer C–F-Bindungsaktivierung in 2-Position führt (Abb. 18).^[69] Im Gegensatz dazu aktiviert $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) die C–F-Bindung in 4-Position von Pentafluorpyridin.^[122] Die Verbindung **40** kann daher als Katalysator für die Hydrodefluorierung in 4-Position mit H_2 ^[121] oder mit HBpin im Unterschuss^[83] unter Bildung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin verwendet werden. Mit einem zweifachen Überschuss an HBpin in Gegenwart von **40** kann nach drei Wochen bei Raumtemperatur die Bildung des in 4-Position borylierten Tetrafluorpyridin-Derivats 4-Bpin- C_5NF_4 als Hauptprodukt identifiziert werden.^[83] Postuliert wurde, dass intermediär gebildetes

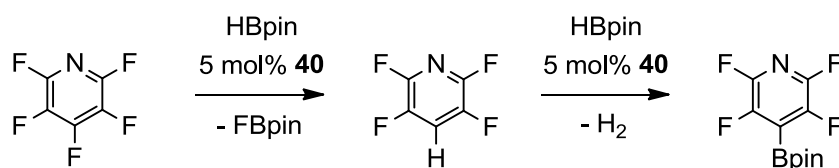


Abb. 64: Reaktionsschritte bei der Umsetzung von Tetrafluorpyridin mit HBpin in Gegenwart von katalytischen Mengen $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**).^[83]

2,3,5,6-Tetrafluorpyridin mit einem weiteren Boranmolekül zu dem Boronsäureester reagiert (Abb. 64). Es ist gelungen, dies im Rahmen dieser Arbeit auf unabhängigem Wege nachzuweisen.

Da in dem vorherigen Abschnitt das Potential von **40** als Katalysator in Borylierungsreaktionen mit Diboranen aufgezeigt werden konnte, ist konsequenterweise die Untersuchung des Einflusses von **40** auf die Umsetzung von Pentafluorpyridin mit B₂pin₂ – statt mit HBpin wie in Abb. 64 – von Interesse. Ferner gilt es die katalytische Aktivität von **33** und **40** im Hinblick auf die C–H-Borylierung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin mit B₂pin₂ zu erforschen.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Reaktionslösung von Pentafluorpyridin und B₂pin₂ mit [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) als Katalysator zeigen überraschenderweise, dass das in 2-Position borylierte Tetrafluorpyridin-Derivat als Hauptprodukt zugänglich ist. In Gegenwart von 5 mol % des Hydrido-Komplexes **40** wird Pentafluorpyridin mit stöchiometrischen Mengen B₂pin₂ unter Freisetzung von FBpin nach einem Tag bei 50 °C zu 86 % in 2-Bpin-C₅NF₄ überführt.

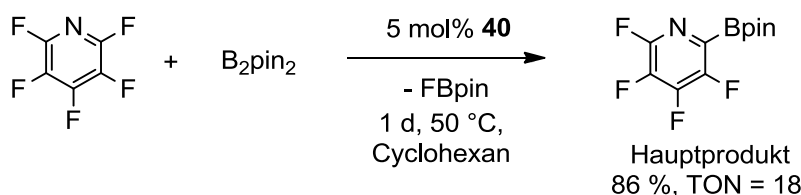


Abb. 65: Katalytische Darstellung von 2-Bpin-C₅NF₄ (als Hauptprodukte) unter Verwendung von 5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**).

Die Aktivierung der C–F-Bindung in 2-Position von Pentafluorpyridin erscheint unter der Annahme der *in situ*-Bildung des Boryl-Komplexes **33** plausibel. Diese kann entweder über die Addition von B₂pin₂ und die Eliminierung von HBpin, also via *fac*-[Rh(Bpin)₂(H)(PEt₃)₃] (**18**) (Reaktion I, Abb. 66, s. a. Abschnitt "2.2.2.3 Katalytische C–H-Borylierungsreaktionen von partiell fluorierten Aromaten mit [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**)",²² oder über die literaturbekannten Reaktion von **40** zu [Rh(4-C₅NF₄)(PEt₃)₃] (**41**) und dessen Reaktion mit B₂pin₂ erfolgen (Reaktion IIa + b). Der letzte Reaktionspfad scheint wahrscheinlicher, weil in der Reaktionslösung mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zu 3 % 2-Bpin-C₅NF₄ als einziges weiteres Nebenprodukt nachgewiesen wurde.

²² Es ist bekannt, dass der Komplex *fac*-[Rh(Bpin)₂(H)(PEt₃)₃] (**18**), welcher ausgehend von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und B₂pin₂ zugänglich ist, ebenfalls die C–F-Bindung in 2-Position von Pentafluorpyridin aktiviert.^[83]

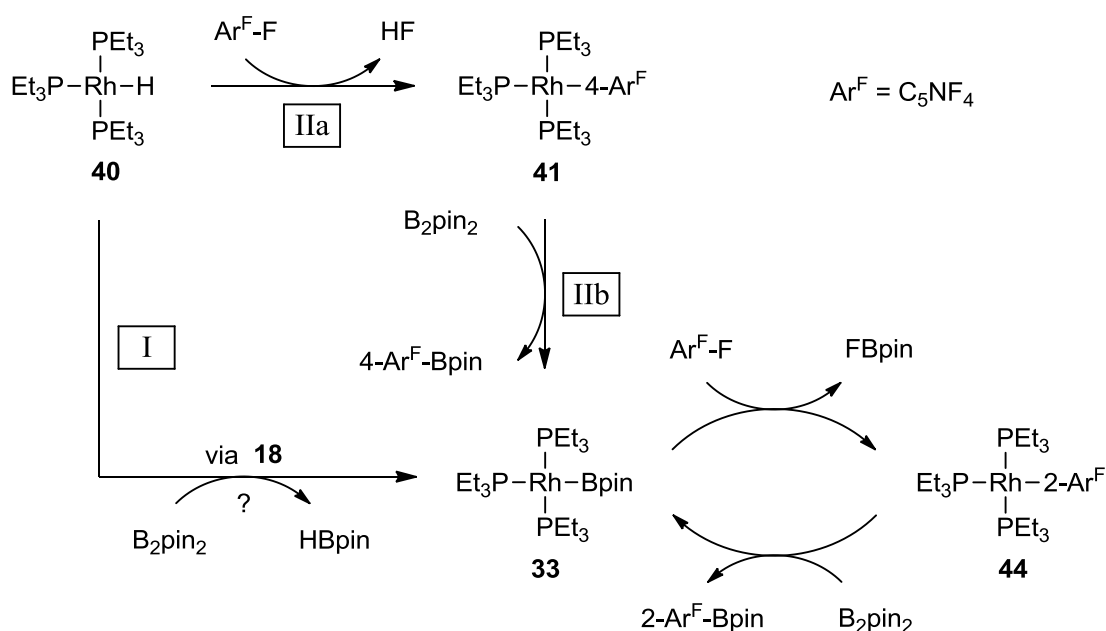


Abb. 66: Mögliche Reaktionsschritte bei der katalytischen Umsetzung von Pentafluorpyridin mit B_2pin_2 unter Verwendung von 5 mol% $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**).

Obwohl $[\text{Rh}(4-\text{C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**) nicht mit B_2pin_2 in einer stöchiometrischen Umsetzung reagiert (s. Kapitel "2.2.2.2 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber partiell fluorierten Aromaten und Reaktivität der entstehenden C–H-Aktivierungsprodukte"), wurde eine Rhodium-katalysierte Reaktion von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und B_2pin_2 mit **33** und **40** als Katalysatoren zur Darstellung von 4-Bpin- C_5NF_4 in Betracht gezogen (Abb. 67). In Gegenwart von 3.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) resultiert die Umsetzung nach zwei Tagen bei 50 °C in der Bildung eines Produktgemisches aus mono- und diborylierten Pyridin-Derivaten, die nicht weiter untersucht wurden. Eine GC-MS-Messung weist darauf hin, dass sowohl C–H- als auch C–F-Borylierungs- sowie Hydrodefluorierungsschritte eingetreten sind. Überraschenderweise ist bei Verwendung von katalytischen Mengen an $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) (5 mol%) der Pyridylboronsäureester 4-Bpin- C_5NF_4 als Hauptprodukt unter Freisetzung von HBpin darstellbar. Nach einer Woche bei 50 °C ist 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin zu 44 % zu dem in 4-Position borylierten Pyridin-Derivat umgesetzt. Der Boronsäureester lässt sich mittels einer GC-MS-Messung nachweisen, zusätzlich konnte dieser anhand eines Vergleiches der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturdaten identifiziert werden.^[83] Dass bei der katalytischen Durchführungen der Reaktionen von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und B_2pin_2 mit **33** und **40** als Katalysatoren unterschiedliche Produkte gebildet werden, ist in der Hinsicht verwunderlich, dass die gleichen Intermediate postuliert werden. Weshalb diese unterschiedlichen Selektivitäten erzielt werden, lässt sich anhand der experimentellen

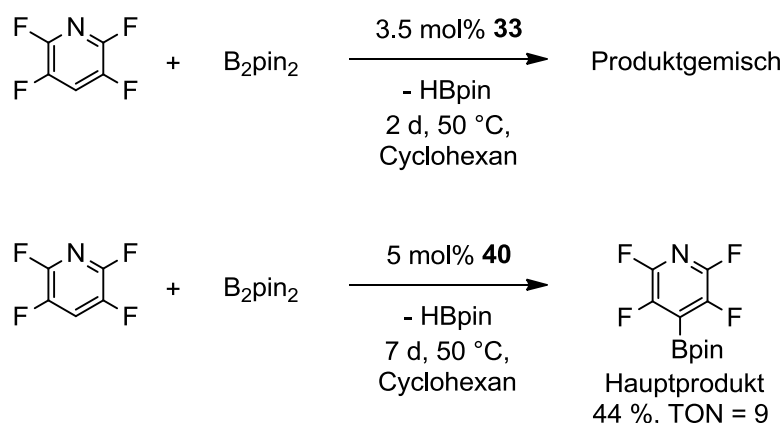


Abb. 67: Katalysierte Umsetzungen von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und B_2pin_2 unter Verwendung von 3.5 mol% $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**) oder 5 mol% $[Rh(H)(PEt_3)_3]$ (**40**).

Befunde nicht klären zeigt aber, dass verschiedenste Parameter die Chemo- und Regio-selektivität der Reaktionen beeinflussen und dass eine Vorhersage nur bedingt möglich ist.

2.2.3 C–H-Aktivierung von Heteroaromaten

Im Jahre 2002 berichteten Hartwig, Ishiyama, Miyaura *et al.* erstmals von einer katalytischen C–H-Borylierung der Heteroaromaten^[194,203–205,331–334] Thiophen, Pyrrol und Furan mit B_2pin_2 , die in Gegenwart eines Gemisches aus $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$ und 4,4'-Di-*tert*-butylbipyridin (dtbpy) mit einem bis zu zehnfachen Überschuss an Heteroaromat in Octan bei 80 bis 100 °C durchgeführt wurde.^[204] Hierbei wird regioselektiv die Bpin-Gruppe in 2-Position des fünfgliedrigen Heteroaromaten eingeführt. Bei einem Stoffmengenverhältnis von Heteroaromat zu Diboran von 1 : 1.1 sind die in 2- und 5-Position diborylierten Derivate in guten Ausbeuten zugänglich (s. Kapitel "1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen"). Eine selektive Monoborylierung konnte durch die Verwendung von in 2-Position substituierten Thiophen-, Pyrrol- oder Furan-Derivaten bzw. von Benzothiophen, Benzofuran oder Indol erzielt werden.^[204] Die Regioselektivität bei der C–H-Borylierung von Heteroaromaten ist im Gegensatz zu der von Aromaten zum größten Teil von elektronischen Faktoren bestimmt.^[195]

Borylierte Heteroaromaten finden bereits eine vielfältige Anwendung. So werden diborylierte Thiophen-Derivate beispielsweise in Copolymerisationen zur Darstellung von Halbleitern für organische Dünnschichttransistoren verwendet (Abb. 68a).^[335] Die C–H-Borylierung in 4-Position von *N*-Boc-geschütztem 2-Trimethylsilylpyrrol stellt den ersten Schritt der Totalsynthese des Naturstoffs Rhazinicin dar (Abb. 68b).^[336]

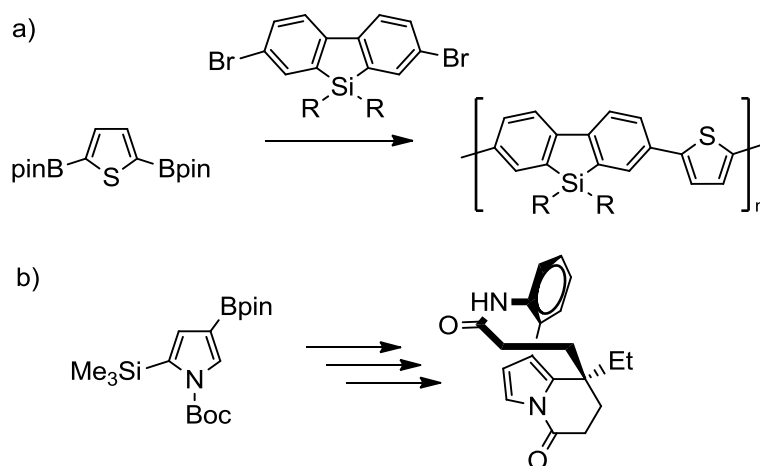


Abb. 68: Beispiele für die Verwendung von borylierten Heteroaromaten als a) Monomere für die Polymerisation oder als b) Edukt zur Darstellung eines Naturstoffs.^[335,336]

2.2.3.1 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Thiophen und katalytische C–H-Borylierungsreaktion von Thiophen

Die Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit äquimolaren Mengen Thiophen in Me_6Si_2 resultiert innerhalb von 16 Stunden bei Raumtemperatur oder innerhalb von drei Stunden bei 50 °C laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie in der quantitativen Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) (Abb. 69). Weiterhin werden zu gleichen Mengen von je 33 % die mono- und diborylierten Spezies 2-Bpin- C_4SH_3 und 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 gebildet. Ein Drittel des eingesetzten Thiophens wird nicht umgesetzt.

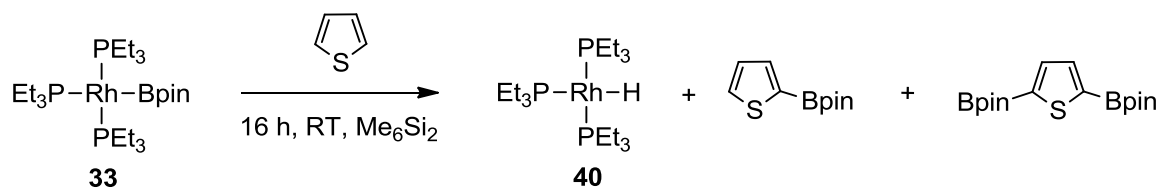


Abb. 69: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit Thiophen unter Bildung borylierter Thiophen-Derivate durch C–H-Bindungsaktivierung.

Die funktionalisierten Thiophen-Derivate wurden mittels einer GC-MS-Messung identifiziert. Die NMR-spektroskopischen Daten von 2-Bpin- C_4SH_3 wurden mit Literaturwerten^[315,337,338] verglichen, jedoch lässt die lösungsmittelbedingte Verschiebung der Signale keine eindeutige Bestimmung der Position der Borylierung zu. Dass die Aktivierung regioselektiv in 2-Position erfolgt, konnte allerdings mittels der Zugabe von D_2O zu einer Lösung von 2-Bpin- C_4SH_3 in C_6D_6 bestätigt werden, welche zu der Bildung des in 2-Position deuterierten Thiophens führt. Die Verbindung 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 wurde anhand eines Vergleichs der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[335] Im ^{11}B -NMR-Spektrum wird ein Resonanzsignal bei $\delta = 29.3$ ppm detektiert, welches im typischen Bereich für Arylboronsäureester liegt (Literaturwert für 2-Bpin- C_4SH_3 : $\delta = 29.3$ ppm)^[315] und die Anwesenheit der Borylgruppen bestätigt.

Aufbauend auf dieser stöchiometrischen Reaktion wurde eine katalytische C–H-Borylierungsreaktion von Thiophen entwickelt. In Gegenwart von 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) wird Thiophen mit äquimolaren Mengen an B_2pin_2 in Cyclohexan umgesetzt (Abb. 70). Nach 20 Stunden bei 50 °C wird unter Freisetzung von HBpin, welches mittels einer GC-MS-Messung nachgewiesen wurde, die Bildung von 2-Bpin- C_4SH_3 zu 33 % und von 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 zu 16 % beobachtet.

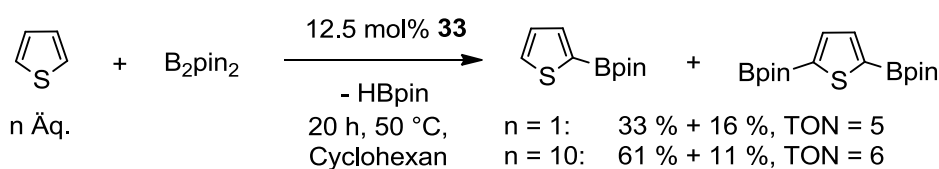


Abb. 70: Katalytische Darstellung von 2-Bpin- C_4SH_3 und 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 unter Verwendung von 12.5 mol% **33** als Katalysator.

Das Verhältnis an mono- zu diboryliertem Produkt ist – wie bei den literaturbekannten Iridium-katalysierten Borylierungsreaktionen – von der Wahl des Stoffmengenverhältnis von Thiophen zu B_2pin_2 abhängig. Bei einem zehnfachen Überschuss an Thiophen wird unter denselben Reaktionsbedingungen zum größten Teil das monoborylierte Thiophen-Derivat in einer Ausbeute von 61 % (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an B_2pin_2) gebildet. Dass trotz des hohen Überschusses an Thiophen teilweise eine zweifache Borylierung des Substrates erfolgt, zeigt, dass die Funktionalisierung des monoborylierten Thiophens im Vergleich zu der des Thiophens begünstigt ist. Durch Verwendung eines vierfachen Überschusses an B_2pin_2 ist 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 in hohen Ausbeuten zugänglich. Das diborylierte Thiophen-Derivat kristallisiert teilweise aus einer konzentrierten Reaktionslösung in Cyclohexan nach Abkühlung auf Raumtemperatur aus.

Ausgehend von $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ in Gegenwart von 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) ist überdies die Darstellung von 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ - C_4SH_3 und von 2,5-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - C_4SH_2 möglich (Abb. 71). Beide Boronsäureester wurden anhand eines Vergleichs ihrer NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[323,339]

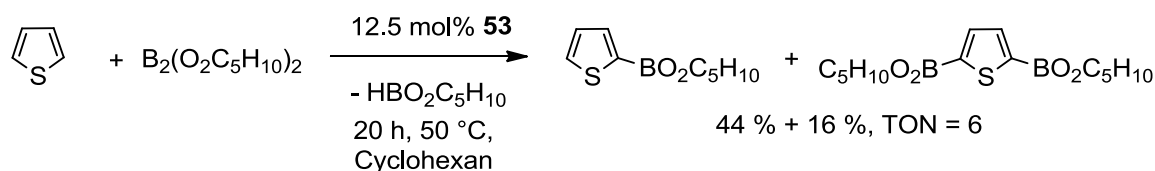


Abb. 71: Katalytische Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-C₄SH₃ und 2,5-(BO₂C₅H₁₀)₂-C₄SH₂ unter Verwendung von 12.5 mol% **53** als Katalysator.

2.2.3.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Benzothiophen

Im Hinblick auf eine angestrebte selektive Monoborylierung, die durch die Wahl des Substrats gesteuert werden kann, wurde der Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit Benzothiophen umgesetzt. Die Reaktion liefert innerhalb von zwei Tagen bei 40 °C in Me₆Si₂ unter Freisetzung von PEt₃ quantitativ den dinuklearen Rhodium(I)-Komplex [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (**63**) (Abb. 72), in dem der Ligand mit der Thioaldehydgruppe in einer η²-Koordination sowie über die Phenylgruppe an das Rhodiumatom gebunden ist. Die beiden Rhodium-Monomer-Einheiten sind über die Schwefelatome der Thioaldehydgruppen verbrückt.

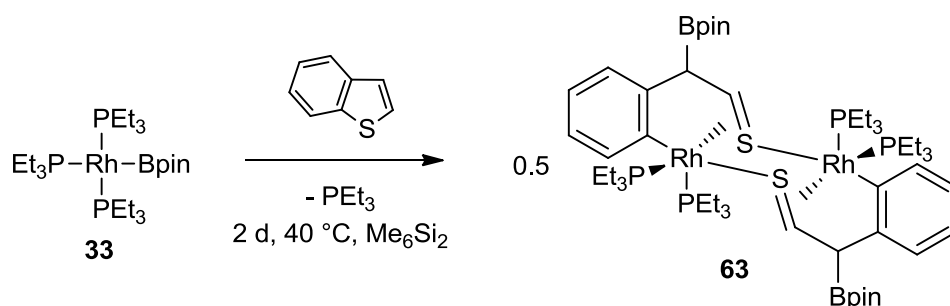


Abb. 72: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit Benzothiophen unter Bildung des dimeren Rhodium(I)-Komplexes [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (**63**).

Der Komplex **63** fällt als schwer löslicher, gelber Feststoff während der Reaktion aus und wurde mittels ¹H-, ¹¹B- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse charakterisiert. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **63** werden zwei Resonanzen bei δ = 22.9 und 7.5 ppm jeweils in der Form eines Dubletts von Multipletts im Integralverhältnis von 1 : 1 detektiert, da es sich um ein AA'BB'XX'-Spinsystem (A = B = P, X = Rh) handelt. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten betragen J_{Rh,P} = 163 und 109 Hz, wobei die erstere auf Grund ihres Betrages eindeutig für einen Komplex mit einem Rhodiumatom in der Oxidationsstufe +I spricht. Die chemischen Verschiebungen und die Rhodium-Phosphor-

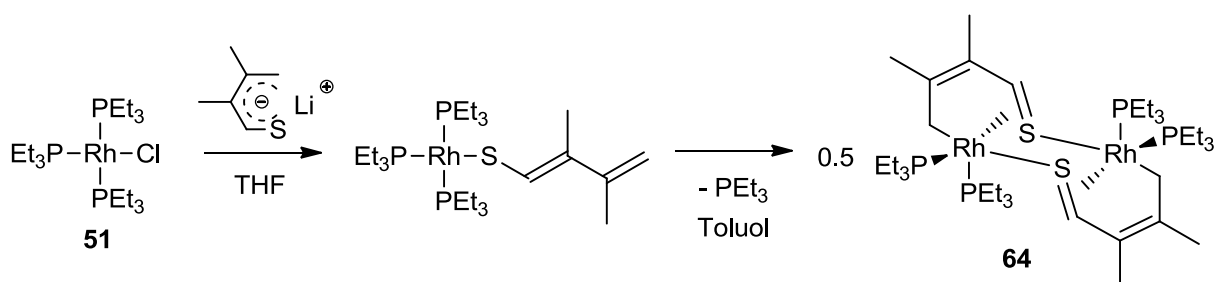


Abb. 73: Darstellung des literaturbekannten Komplexes $[\text{Rh}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\eta^2\text{-CH}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**64**).^[340,341]

Kopplungskonstanten von **63** weisen eine hohe Ähnlichkeit zu denen des in Abb. 73 dargestellten Komplexes $[\text{Rh}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\eta^2\text{-CH}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**64**) ($\delta = 23.3$ und 7.7 ppm, $J_{\text{Rh,P}} = 167$ und 120 Hz)^[340,341] auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von **63** zeigt für die Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe der vier paarweise äquivalenten Triethylphosphanliganden auf Grund von Prochiralität drei Multiplettsignale bei $\delta = 2.44$, 2.27 und 1.83 ppm im Integralverhältnis von $6 : 6 : 12$. Die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppen der beiden chemisch inäquivalenten Phosphanliganden erzeugen zwei Multiplettsignale bei $\delta = 1.37$ und 0.85 ppm im Integralverhältnis von $18 : 18$. Ein Dublettsignal bei $\delta = 3.70$ ppm mit einer Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,H}} = 12$ Hz, dessen Signalstruktur sich durch ein ^{31}P -Entkopplungsexperiment zu einem Singulett vereinfacht, lässt sich dem Wasserstoffatom der Thioaldehyd-Einheit zuordnen. Des Weiteren werden zwei Signale im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.42$ und 6.94 ppm, ein Signal bei $\delta = 5.19$ ppm, das der borylierten CH-Einheit zugeschrieben werden kann, sowie für die CH_3 -Gruppe des Pinacols ein Signal bei $\delta = 1.13$ ppm im Integralverhältnis von $4 : 4 : 2 : 24$ detektiert. Die Bpin-Gruppen führen im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Resonanzsignal bei $\delta = 30.8$ ppm. Die chemische Verschiebung liegt zwar im typischen Bereich für Organoboronsäurepinacolester, liegt aber für Alkylboronsäureester relativ in Richtung Hochfeld verschoben.^[342]

Die Durchführung der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Benzothiophen in *n*-Hexan führt bei Raumtemperatur zur Bildung von gelben Einkristallen von **63**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. In Abb. 74 ist die Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}(\text{Bpin})-\eta^2\text{-C}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**63**) im Festkörper dargestellt und die Tabelle 4 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Die asymmetrische Einheit enthält ein chirales Monomer. Die zweite enantiomere Molekülhälfte der Dimerstruktur ergibt sich durch das in der Raumgruppe $P2_1/c$ enthaltene Inversionszentrum. Betrachtet man die $\text{C}=\text{S}$ -Einheit als einen Liganden, der zwei Koordinationsstellen besetzt, kann die Koordinationsgeometrie am Rhodiumzentral-

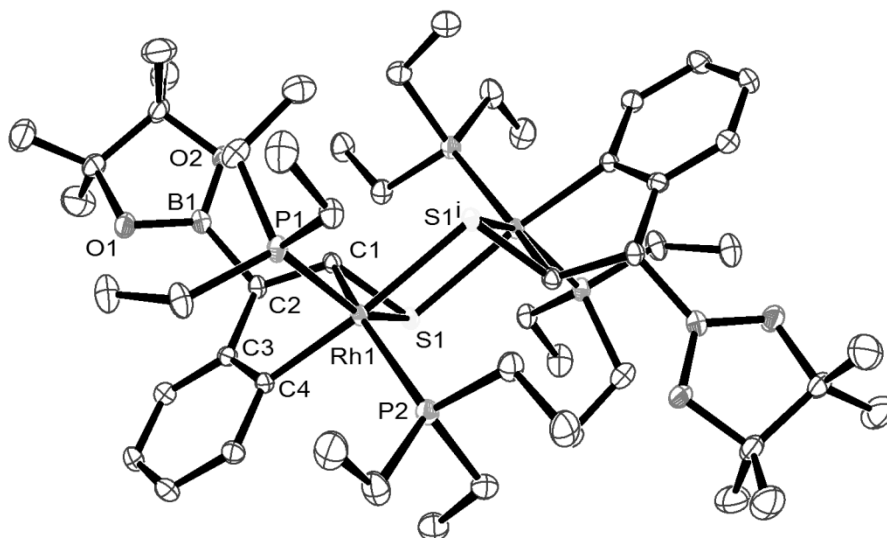


Abb. 74: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH(Bpin)-}\eta^2\text{-C}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**63**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH(Bpin)-}\eta^2\text{-C}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**63**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C1	2.069(3)	C1-Rh1-C4	80.70(11)
Rh1-C4	2.070(3)	C1-Rh1-P1	102.28(8)
Rh1-P1	2.2628(7)	C4-Rh1-P1	88.39(8)
Rh1-P2	2.4478(7)	C1-Rh1-S1	45.52(8)
Rh1-S1	2.4390(7)	C4-Rh1-S1	92.21(8)
Rh1-S1 ⁱ	2.4836(7)	S1-Rh1-P1	146.94(3)
S1-C1	1.777(3)	C1-Rh1-P2	158.24(8)
C1-C2	1.532(4)	C4-Rh1-P2	98.98(8)
C2-C3	1.501(4)	P1-Rh1-P2	99.46(3)
C3-C4	1.407(4)	S1-Rh1-P2	113.05(3)
C2-B1	1.573(4)	C4-Rh1-S1	92.21(8)
		C4-Rh1-S1 ⁱ	168.13(8)
		C1-S1-Rh1	56.16(9)
		C2-C1-Rh1	114.88(18)
		S1-C1-Rh1	78.32(10)
		C4-C3-C2	117.6(2)
		C3-C4-Rh1	115.70(19)
		C3-C2-B1	116.6(2)
		C1-C2-B1	114.2(2)

metall annähernd als oktaedrisch beschrieben werden, wobei die Atome C1 und S1 ebendieser Einheit sowie die Phosphoratome P1 und P2 die äquatorialen Positionen einnehmen

(Winkelsumme am Rhodium in dieser Ebene: 360.31°). Die axialen Positionen belegen das aromatische Kohlenstoffatom C4 sowie das dativ koordinierende Schwefelatom S1ⁱ, die mit dem Rhodiumatom einen Winkel von $168.13(8)^\circ$ bilden. Die Phosphoratome schließen mit dem Rhodiumatom einen Winkel von $99.46(3)^\circ$ ein. Die Winkel C4–Rh1–C1, C4–Rh1–S1, C4–Rh1–P1 und C4–Rh1–P2 liegen zwischen $80.70(11)$ und $98.98(8)^\circ$. Der Rh1–C4-Abstand weist mit $2.070(3)$ Å einen typischen Wert für Rhodiumaryl-Komplexe auf.^[314] Der Abstand zwischen dem Rhodium- und dem Schwefelatom ist mit $2.4390(7)$ Å im Vergleich zu denen in den Thiolato-Komplexen $[\text{Rh}(\text{SAr})(\text{PET}_3)_3]$ ($2.414(2)$ Å)^[343], $[\text{Rh}(\text{SC}\{\text{Me}\}=\text{C}\{\text{Me}\}-\eta^2-\text{C}\{\text{Me}\}=\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ ($2.3992(7)$ Å)^[341], $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{PET}_2)_3]_2$ ($2.3772(8)$ Å)^[341] lediglich geringfügig länger, während der Rh1–C1-Abstand von $2.069(3)$ Å kurz ist. Dies spricht für eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Rhodium- und dem Kohlenstoffatom C1 und dem Schwefelatom S1. Die Kohlenstoff-Schwefel-Bindungslänge von $1.777(3)$ Å liegt zwischen dem Wert für eine Einfach- und dem für eine Zweifachbindung (Durchschnittswerte: 1.82 bzw. 1.60 Å)^[84] und suggeriert einen Doppelbindungscharakter mit einer starken π -Rückbindung von dem Rhodiumatom in das π^* -Orbital der C–S-Bindung. Ein Argument gegen das Vorliegen einer cyclopropanartigen Struktur mit einer bidentaten C–S-Einheit ist die Oxidationsstufe des Rhodiums von +I. Der Rh1–C1-, der Rh1–S1- und der C1–S1-Abstand sind außerdem denen im Komplex **64** ähnlich (Rh–C: $2.077(2)$ Å, Rh–S: $2.4102(6)$ Å, C–S: $1.783(2)$ Å)^[340,341]. Die Rhodium-Phosphor-Bindungslängen in **63** (Rh1–P1: $2.2628(7)$ Å, Rh1–P2: $2.4478(7)$ Å) unterscheiden sich um 0.185 Å, wobei dasjenige Phosphoratom, das in einer annähernden *trans*-Orientierung zum Schwefelatom steht, eine kürzere Bindung aufweist. Diese Differenz in der Bindungssituation findet sich ebenfalls in den Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wieder.

Hinsichtlich des mechanistischen Verlaufs sind für die Bildung von **63** ausgehend von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) und Benzothiophen die in Abb. 75 dargestellten Reaktionswege denkbar. Der erste Schritt der Reaktion von **33** mit Benzothiophen ist möglicherweise die C_{aryl}–S-Bindungsspaltung, welche entweder in einer konzertierten metatheseartigen Reaktion oder unter oxidativer Addition in Form einer Insertion des Rhodiums in ebendiese C_{aryl}–S-Bindung mit anschließender reduktiven Eliminierung unter B–S-Bindungsbildung ablaufen kann (Abb. 75a). Die Insertion von Rhodium-Komplexen in die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von Thiophen und dessen annelierten oder funktionalisierten Derivaten ist bekannt, wobei häufig eine Vorkoordination durch die C=C-Bindung und in seltenen Fällen durch das Schwefelatom postuliert wird. Im Falle von Benzothiophen wird jedoch – wie in

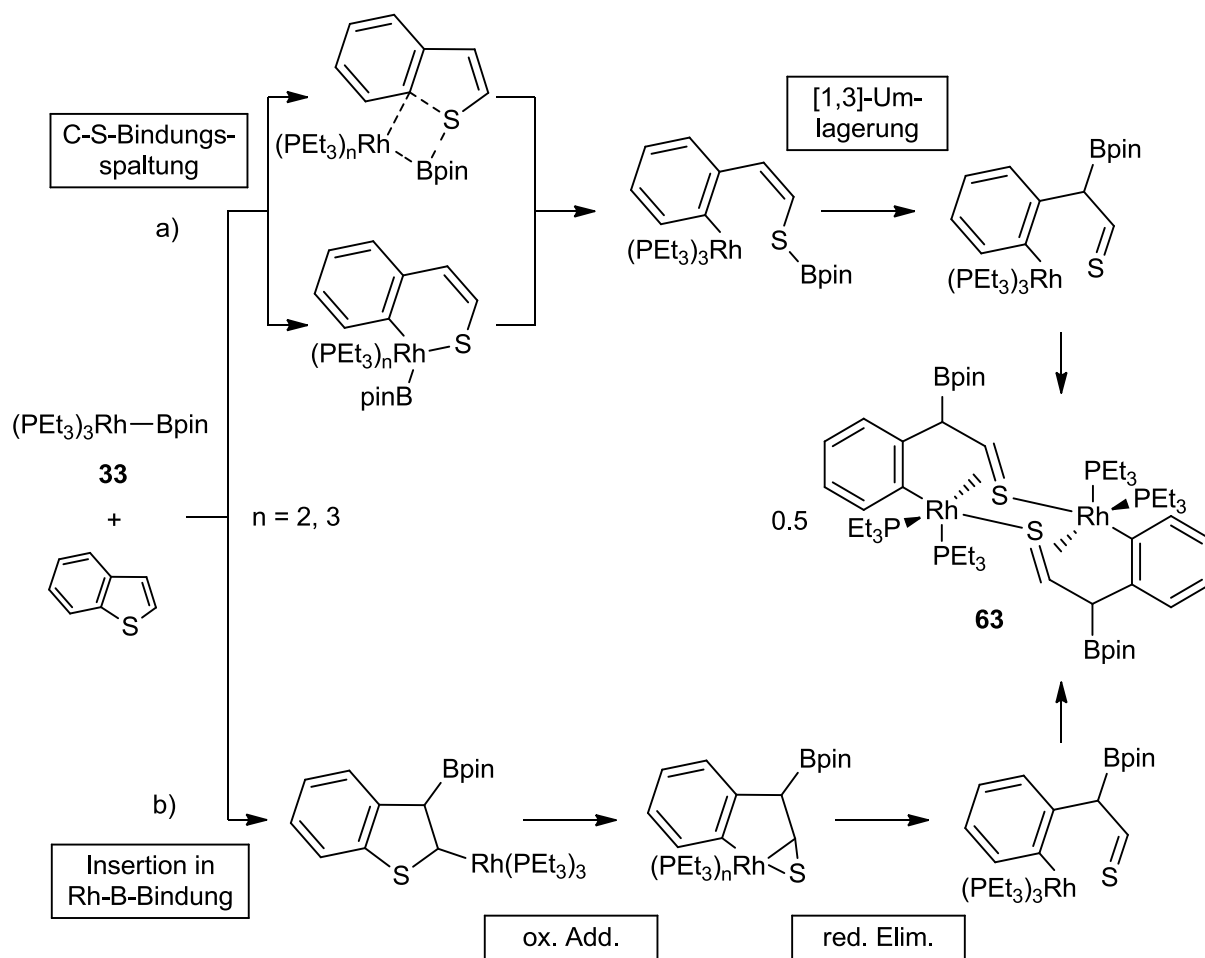


Abb. 75: Vorgeschlagene Mechanismen zur Bildung von **63** ausgehend von **33** und Benzothiophen.

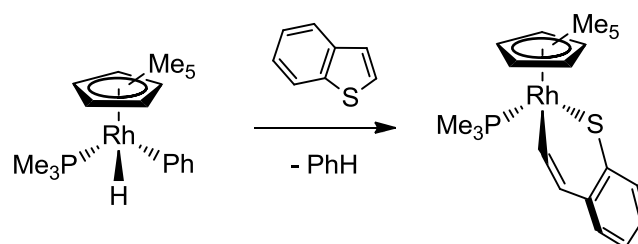


Abb. 76: Reaktion eines Rhodium-Komplexes mit Benzothiophen unter C–S-Bindungsspaltung.^[344]

dem in Abb. 76 gezeigten Beispiel^[344] – die $\text{C}_{\text{vinyl}}-\text{S}$ - anstelle der $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$ -Bindung gebrochen.^[344–349] Am Platin ist dagegen ein Beispiel mit abweichender Selektivität beschrieben, bei dem durch Koordination eines $\{\text{Mn}(\text{CO})_3\}^+$ -Fragments am carbocyclischen Sechsring und durch sterische Abschirmung mittels Substituenten in 2- oder 3-Position die nukleophile Spaltung der $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$ -Bindung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-Benzothiophen})]^+$ begünstigt ist.^[350] Aus mechanistischer Sicht führt die $\text{C}_{\text{aryl}}-\text{S}$ -Bindungsspaltung zu der Bildung einer Schwefel-Bor-Bindung. Das gebildete Intermediat besitzt eine Thioenol-Struktur, die sich

analog zu der Keto-Enol-Tautomerie zu einem Thioaldehyd umlagern könnte. Dies kann auch als eine [1,3]-Umlagerung eines Allylborans betrachtet werden. Der gebildete Thioaldehyd koordiniert an das Rhodiumzentralatom. Eine Dimerisierung erfolgt wahrscheinlich nach einer sterisch bedingten Abspaltung eines Phosphanliganden.

Als alternativer Mechanismus für die Bildung von **63** ist die Insertion der C=C-Bindung des Fünfrings in die Rhodium-Bor-Bindung denkbar (Abb. 75b). Die Fähigkeit von **33** mit Substraten, die eine C=X-Bindung aufweisen, unter Insertion zu reagieren, wird im Kapitel "2.4 INSERTIONSREAKTIONEN" eindrucksvoll demonstriert. Jedoch ist dann fraglich, weshalb eine solche Reaktion bei der Umsetzung von **33** mit Thiophen nicht stattfindet. Augenfällig ist in jedem Fall, dass die Borylgruppe bei Benzothiophen in 3-Position eingeführt wird, während mit Thiophen eine Substitution des Wasserstoffatoms in 2-Position durch die Bpin-Einheit erfolgt, was vermutlich die Folge elektronischer Einflüsse ist. Dem möglichen Insertionsschritt der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in die Rhodium-Bor-Bindung könnte eine Insertion des Rhodiums in die C_{aryl}–S-Bindung unter Bildung eines Rhodium(III)-Komplexes mit einer cyclischen Rh–C(R)(H)–S-Einheit folgen, die in der reduktiven Eliminierung und anschließenden Koordination des Thioaldehyds resultiert.

Anhand der Reaktivität von **33** gegenüber Benzothiophen im Vergleich zu Thiophen ist erkennbar, dass bereits geringfügige Änderungen der Substratstruktur zu vollkommen unterschiedlichen Reaktionswegen führen und dass die Bandbreite an Reaktionsarten, die der Boryl-Komplex eingehen kann, groß ist. Wird Pyrrol an Stelle von Thiophen eingesetzt, findet ferner anstelle einer C–H- oder C–S- eine N–H-Bindungsaktivierung statt (s. Kapitel "2.3.2.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Pyrrol"). Weitere Reaktivitäten mit schwefelhaltigen Substraten werden im folgenden Kapitel und im Kapitel "2.2.5 Exkurs: Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber aromatischen SF_x-Verbindungen" vorgestellt.

2.2.4 *Ortho*-C–H-Aktivierung von aromatischen SCX₃-Verbindungen

Die Trifluormethylthiogruppe steht seit einigen Jahren im Fokus der Forschung. Das ihren Verbindungen geltende Interesse liegt vor allem darin begründet, dass sie meist eine hohe Lipophilie aufweisen, was wiederum mit einer erhöhten Membrandurchlässigkeit und Bioverfügbarkeit einhergeht.^[351–353] Außerdem kann die hohe Gruppenelektronegativität der SCF₃-Einheit eine Verbesserung der Stabilität im sauren Medium zur Folge haben.^[354,355] Die

Einführung von Synthesebausteinen mit einer Trifluormethylthiogruppe kann somit die molekularen Eigenschaften einer Verbindung positiv verändern und bietet die Möglichkeit der Darstellung neuer bioaktiver Verbindungen.^[356–358] Von besonderem Interesse sind SCF₃-funktionalisierte Moleküle daher in der bioisosteren Wirkstoffforschung.^[359]

Zahlreiche Publikationen thematisieren den Aufbau von SCF₃-Einheiten. Typischerweise basieren diese Arbeiten auf einer Halogen-Fluor-Austauschreaktion am Schwefel-gebundenen Kohlenstoffatom oder auf der Einführung einer Trifluormethylgruppe in eine Schwefelverbindung. In den letzten Jahren beschäftigten sich einige Arbeitsgruppen mit der direkten Einführung der SCF₃-Einheit unter Bildung einer neuen C–S-Bindung.^[351–353,360–369] Ein alternativer Zugang zu SCF₃-haltigen Feinchemikalien stellt die gezielte Funktionalisierung von großtechnisch darstellbaren SCF₃-haltigen Verbindungen dar. Eine besonders attraktive Syntheseroute könnte die Substitution einer C–H- gegen eine C–B(OR)₂-Bindung in eben solchen Verbindungen darstellen. Dies würde einen Zugang zu wertvollen Boronsäure-Derivaten ermöglichen, die als vielseitig einsetzbare Synthesebausteine gelten. Eine Rhodium- oder Iridium-vermittelte C–H-Borylierungsreaktion von beispielsweise dem kommerziell erhältlichen Phenyltrifluormethylsulfid wurde bisher in der Literatur jedoch nicht beschrieben. Daher wurde eine solche Reaktion unter Verwendung von Rhodium(I)-Boryl-Komplexe angestrebt.

2.2.4.1 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) gegenüber aromatischen SCX₃-Verbindungen

Die Reaktion des Komplexes [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit äquimolaren Mengen Phenyltrifluormethylsulfid in Me₆Si₂ führt bei Raumtemperatur zu der Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) sowie den mono- und diborylierten Aromaten 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃, die jeweils in *ortho*-Stellung zu der SCF₃-Gruppe funktionalisiert sind (Abb. 77). Laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie ist die Umsetzung von **33** innerhalb eines Tages quantitativ.

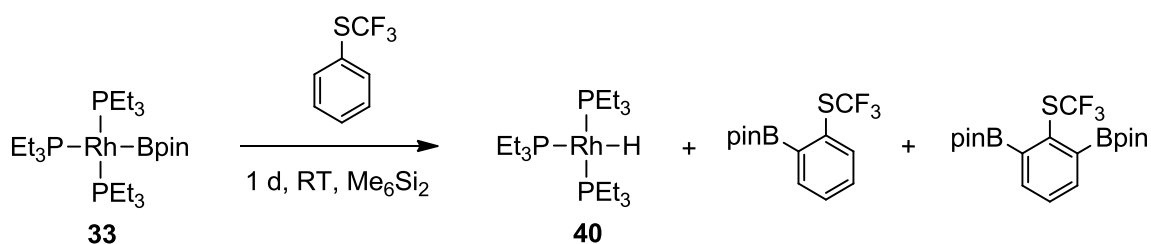


Abb. 77: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit Phenyltrifluormethylsulfid unter Bildung borylierter Phenyltrifluormethylsulfid-Derivate durch C–H-Bindungsaktivierung.

Die Boronsäureester-Derivate 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ liegen im Integralverhältnis von 2 : 1 vor. Zusätzlich wird nicht umgesetztes Phenyltrifluormethylsulfid nachgewiesen. Die Charakterisierung der beiden neuen Verbindungen erfolgte mittels hochauflösender Massenspektrometrie, einer GC-MS-Messung sowie ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben dem Signal, das sich den CH_3 -Gruppen der Bpin-Einheit zuordnen lässt, für 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ vier Signale im aromatischen Bereich im Integralverhältnis von 1 : 1 : 1 : 1 und für 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zwei Signale im Integralverhältnis von 2 : 1 auf. Die Borylgruppen der beiden Verbindungen erzeugen im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei $\delta = 31$ ppm, welches im typischen Bereich für Arylboronsäurepinacolester liegt.^[310,311,315] Im ^{19}F -NMR-Spektrum lässt sich für das Signal der Trifluormethylthiogruppe der leichte Trend einer Tieffeldverschiebung mit steigendem Borylierungsgrad beobachten.

Die Durchführung von ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC-Experimenten erlaubt die zweifelsfreie Bestimmung der Position, an der die C–H-Borylierungsreaktion stattfindet. Zusätzlich kann anhand der Molekülstruktur von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ im Festkörper bestätigt werden, dass eine Funktionalisierung der CH-Gruppen in *ortho*-Stellung erfolgt. Durch Lagerung einer Lösung von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ in einem Essigsäureethylester-Hexan-Gemisch bei 5 °C konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle erhalten werden. Das diborylierte Phenyltrifluormethylsulfid-Derivat kristallisiert

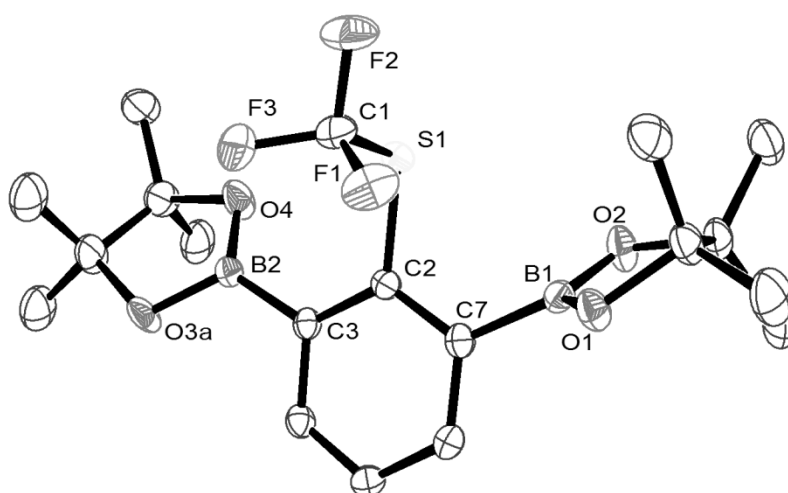


Abb. 78: Molekülstruktur von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
S1-C1	1.790(2)	C1-S1-C2	98.49(9)
S1-C2	1.7932(19)		
B1-C7	1.571(3)		
B2-C3	1.576(3)		

in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In Abb. 78 ist dessen Molekülstruktur im Festkörper dargestellt und die Tabelle 5 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Der sterische Anspruch der SCF₃-Gruppe führt zu einem Winkel von 63.53° zwischen der Ebene, die durch die Atome C7, B1, O1 und O2 aufgespannt wird, und der Ebene des aromatischen Ringes.

Zur Erweiterung der Substratbandbreite wurde der Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit den Verbindungen Thioanisol und Phenylperfluorethylsulfid^[370], die statt einer SCF₃- eine SCH₃- bzw. SCF₂CF₃-Gruppe besitzen, umgesetzt (Abb. 79a). Hierbei wird abermals eine absolute Regioselektivität für die C–H-Borylierung in *ortho*-Stellung beobachtet. Die Bildung der mono- und diborylierten Produkte 2-Bpin-C₆H₄SCH₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃ bzw. 2-Bpin-C₆H₄SCF₂CF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₂CF₃ konnte mittels einer GC-MS-Messung sowie ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Ferner entsteht auf der anorganischen Seite quantitativ der Hydrido-Komplex [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**). Die Umsetzung des Boryl-Komplexes **33** mit Phenylperfluorethylsulfid ist mit einer Reaktionszeit von drei Tagen langsamer als die mit Phenyltrifluormethylsulfid oder Thioanisol, die jeweils bereits nach einem Tag vollständig abgeschlossen ist.

Weiterhin wurde die Reaktivität von **33** gegenüber funktionalisierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivaten untersucht (Abb. 79b). Die *para*-substituierten Aromaten 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid, 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid,^[371,372] 4-(Trifluormethylthio)toluol und 4-(Trifluormethylthio)biphenyl werden bei der Umsetzung mit **33** mit einer analogen Regioselektivität boryliert, sodass die Boronsäureester 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)-4-F-C₆H₂SCF₃, 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-MeO-C₆H₂SCF₃, 2-Bpin-4-Me-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Me-C₆H₂SCF₃ oder 2-Bpin-4-Ph-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Ph-C₆H₂SCF₃ als Produkte erhalten werden. Diese wurden mittels einer GC-MS-Messung sowie ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich erfolgte für 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃ und 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ exemplarisch eine hochauflösende massenspektrometrische Untersuchung. Die Reaktion von **33** mit 4-Fluorphenyltrifluor-

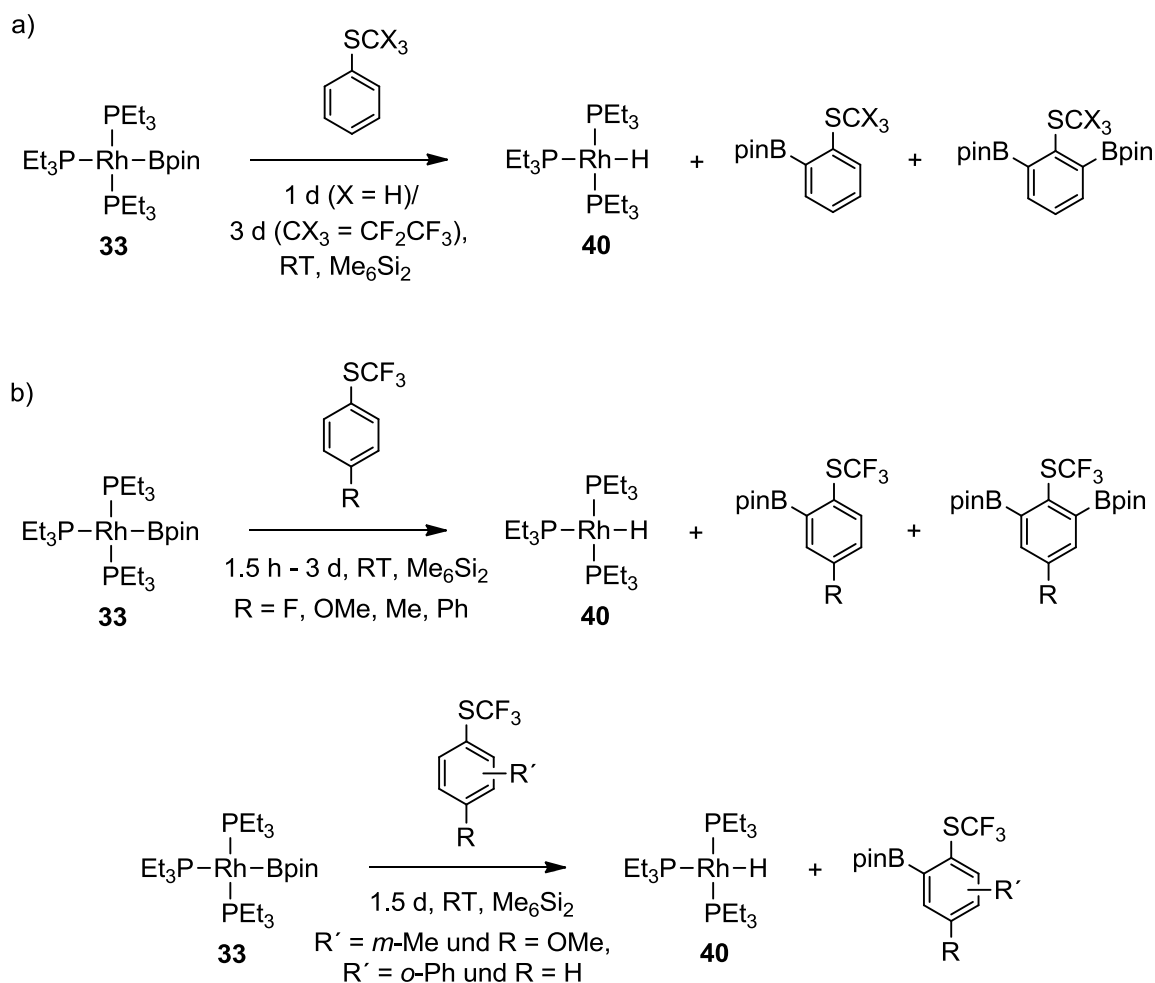


Abb. 79: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit a) Thioanisol und Phenylperfluorethylsulfid bzw. b) substituierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivaten unter Bildung borylierter Phenylthioether durch C–H-Bindungsaktivierung.

methylsulfid, welches einen elektronenziehenden Fluorsubstituenten trägt, ist wesentlich schneller als z. B. mit 4-(Trifluormethylthio)toluol, welches eine elektronenschiebende Gruppe in *para*-Stellung aufweist. Während die Reaktion mit 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid bereits nach 1.5 Stunden bei Raumtemperatur vollständig ist, liegt die Reaktionszeit mit 4-(Trifluormethylthio)toluol bei drei Tagen. Bemerkenswert ist außerdem, dass mit dem letztgenannten Substrat keine benzyliche C–H-Borylierungsreaktion beobachtet wurde. Dies steht im Gegensatz zu der von Marder *et al.* beschriebenen Rhodium-katalysierten Borylierungsreaktion von Toluol, deren Hauptprodukte Benzylboronsäureester sind (s. Kapitel "1.1.5 Katalytische Borylierungsreaktionen").^[67,210] Überdies ist bezeichnend, dass weder eine C–F-Bindungsspaltung an der SCF_3 -Gruppe, noch an der aromatischen C–F-Bindungen von 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ eintritt, obwohl der Boryl-Komplex **33** bereits erfolgreich in C–F-Aktivierungsreaktionen eingesetzt wurde (s. Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" und Abschnitt "2.1.3.1 Literaturbekannte C–F-

Aktivierungsreaktionen von perfluorierten Aromaten sowie C–H-Aktivierungsreaktionen von hochfluorierten Aromaten an Rhodium-Komplexen").^[69,70,124,127]

Ausschließlich eine C–H-Borylierungsreaktion in *ortho*-Stellung findet ebenso bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit jeweils äquimolaren Mengen an 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol^[372] oder 2-(Trifluormethylthio)biphenyl in Me_6Si_2 bei Raumtemperatur statt (Abb. 79b). Diese Substrate sind Beispiele für in *meta*- und *ortho*-Stellung zur SCF_3 -Gruppe funktionalisierte Phenyltrifluormethylsulfid-Derivate, wobei letzterer Aromat keinen Substituenten in *para*-Stellung aufweist. Nach 1.5 Tagen ist der Komplex **33** vollständig zu der Verbindung **40** sowie das Substrat zu dem monoborylierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivat 2-Bpin-4-MeO-5-Me- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$ bzw. 2-Bpin-6-Ph- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ umgesetzt. Die entstehenden Arylboronsäureester wurden mittels einer GC-MS-Messung sowie ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dass eine selektive *ortho*-Funktionalisierung bei der Verwendung von 2-(Trifluormethylthio)biphenyl stattfindet, ist konsistent mit der beobachteten Diborierung der zuvor untersuchten Phenylthioether. Mit 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol als Substrat wird bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Diborierungsreaktion beobachtet, was vermutlich auf eine sterische Hinderung durch den *meta*-Substituenten zurückzuführen ist.

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**) weist eine analoge Reaktivität wie **33** auf. Durch seine Verwendung ist die regioselektive Einführung der Neopentylglycolatoboryl- anstatt der Pinacolatoborylgruppe in *ortho*-Stellung in Phenylthioether-Derivaten möglich. Die Umsetzung des Boryl-Komplexes **53** führt z. B. mit äquimolaren Mengen Phenyltrifluormethylsulfid oder Thioanisol in Me_6Si_2 bei Raumtemperatur zu der Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) sowie den mono- und diborylierten Aromaten 2-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ und 2,6-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ bzw. 2-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$)- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ und 2,6-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCH}_3$ (Abb. 80).

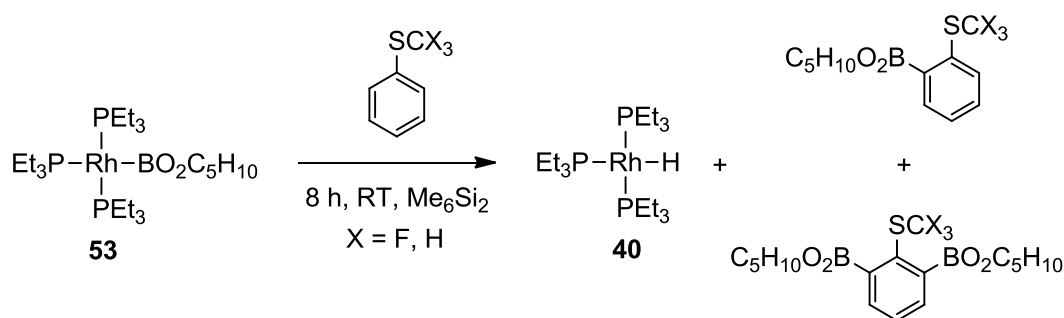


Abb. 80: Reaktion des Boryl-Komplexes **53** mit Phenyltrifluormethylsulfid und Thioanisol unter Bildung borylierter Phenylthioether durch C–H-Bindungsaktivierung.

Weder ein Syntheseweg noch eine Charakterisierung der in diesem Abschnitt beschriebenen mono- und diborylierten Produkte – mit Ausnahme von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$, welches bereits durch Veresterung der Arylboronsäure dargestellt werden konnte^[373] – ist in der Literatur beschrieben. Die Verbindung 4-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$, welche ein Isomer des Monoborylierungsproduktes der Reaktion von **33** mit Phenyltrifluormethylsulfid darstellt, ist durch eine Miyaura-Borylierung ausgehend von dem entsprechenden Arylbromid und Diboran zugänglich.^[374] Hier sei darauf hingewiesen, dass es zwar möglich erscheint, 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ ausgehend von Thioanisol in einer *ortho*-Lithiierungsreaktion und einer anschließenden Umsetzung mit einem Borsäureester bei tiefen Temperaturen darzustellen, dass aber vermutlich auf diese Weise z. B. die Borsäureester 2-Bpin-4-F- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin)-4-F- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$, 2-Bpin-4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ nicht selektiv gebildet werden. Auf Grund des *ortho*-dirigierenden Effekts von Fluoratomen und Methoxygruppen wird eine Lithiierung von 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid oder 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid keine regioselektive Funktionalisierung der CH-Gruppe in *ortho*-Stellung zur SCF_3 -Gruppe liefern.²³

Grundsätzlich führt die Umsetzung der Boryl-Komplexe **33** und **53** mit Phenylthioether-Derivaten – analog zu den stöchiometrischen C–H-Aktivierungen von Benzol und Thiophen – neben $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) zur Darstellung borylierter Aromaten. Die Bildung von Aryl-Komplexen wie sie als Produkte bei den C–H-Aktivierungsreaktionen von fluorierten Aromaten entstehen (s. Kapitel "2.2.2 C–H-Aktivierung von fluorierten Aromaten"), wird nicht beobachtet.

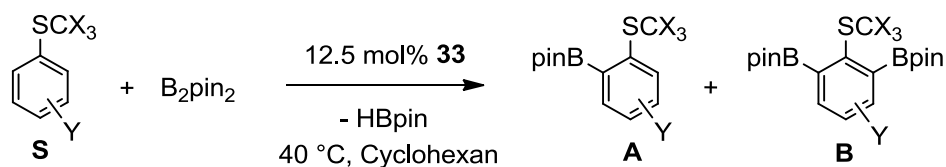
2.2.4.2 Katalytische *ortho*-C–H-Borylierungsreaktion von aromatischen SCX_3 -Verbindungen mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**)

Aufbauend auf den stöchiometrischen Reaktionen wurde die katalytische Darstellung von in *ortho*-Stellung borylierten Phenylthioethern mittels einer C–H-Borylierungsreaktion untersucht. Phenyltrifluormethylsulfid reagiert mit äquimolaren Mengen an B_2pin_2 in Gegenwart von 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) in Cyclohexan bei 40 °C zu einem Gemisch aus 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$. Eine Erhöhung der Menge an eingesetztem B_2pin_2 oder eine Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einem erhöhten Anteil an Diborierungsprodukt (Tabelle 6, Nr. 1.1-2.3). Die NMR-spektroskopischen Untersuchun-

²³ Detaillierte Untersuchungen von SCH_3 -haltigen Aromaten mit einer weiteren funktionellen Gruppe in Metallierungsreaktionen zeigen, dass keine Selektivität für eine Metallierung in der *ortho*-Position zu der Methylthiogruppe existiert.^[389–391]

2. Ergebnisse & Diskussion

Tabelle 6: Katalytische *ortho*-Borylierung von Phenylthioether-Derivaten **S** mit 12.5 mol% **33** als Katalysator unter Bildung der mono- und diborylierten Produkte **A** und **B**.^[a,b]



Nr.	Substrat S	Verhältnis von B ₂ pin ₂ : S	Reaktionszeit	Umsatz ^[c] zu A (+ B) [%]	Verhältnis von A : B	TON ^[d]
1.1		1 : 1	20 h	57 + 21	11 : 4	8
1.2		1 : 1	2 d	56 + 25	9 : 4	8
2.1		1 : 10	20 h	94	nur A	8
2.2		1 : 3	20 h	94 + 9	31 : 3	9
2.3		3 : 1	20 h	14 + 71	1 : 5	12
3.1		1 : 3	20 h	94 + 9	10 : 1	9
3.2		1 : 1	20 h	56 + 25	9 : 4	7
4.1		1 : 3	20 h	30 ^[e]	nur A	2
4.2		1 : 2	16 h ^[f]	76 + 5 ^[e]	14 : 1	7
5.1		1 : 8	14 h	94	nur A	8
5.2		1 : 3	11 h	91 + 5	18 : 1	8
6		1 : 3	20 h	99 + 5	20 : 1	9
7		1 : 3	20 h	99 + 13	15 : 2	10
8		1 : 1	20 h	60 + 14	17 : 4	7
9		1 : 1	20 h	86	nur A	7
10		1 : 1	20 h	87	nur A	7

[a] Die Reaktionen wurden in NMR-Röhrchen mit PFA-Gefäßen durchgeführt. [b] Die Umsätze und Produktverhältnisse wurden mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt (Ausnahme bei Nr. 3: Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie). [c] Die Umsätze basieren auf der Stoffmenge an eingesetztem B₂pin₂ (Ausnahme bei Nr. 2.3: Basierend auf der Substratstoffmenge). [d] Anzahl der C–H-Borylierungsschritte pro Mol an **33**. [e] Die Reaktionslösung beinhaltet Spuren an PhBpin. [f] Die Reaktion wurde bei 50 °C durchgeführt.

gen des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zeigen, dass die C–H-Borylierungsreaktion des monoborylierten Aromaten beginnt, wenn dessen Konzentration im Vergleich zu der des Edukts relativ hoch ist. Bei der Verwendung eines zehnfachen Überschusses an Aromat wird ausschließlich das Monoborylierungsprodukt in einer Ausbeute von 94 % (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an B_2pin_2) nach 20 Stunden bei 40 °C erhalten, was bezüglich der C–H-Borylierungsschritte einer TON von 8 entspricht.^{24,25} Wird hingegen die dreifache Stoffmenge an B_2pin_2 (im Verhältnis zu der von Phenyltrifluormethylsulfid) eingesetzt, kann zu 71 % (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an Aromat) das Diborierungsprodukt mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine Temperaturerhöhung von 40 °C (Tabelle 6, Nr. 2.2) auf 60 °C liefert nach jeweils 20 Stunden und bei einem dreifachen Überschuss an Aromat nur marginal höhere Umsätze (zu 98 % 2-Bpin- $C_6H_4SCF_3$, zu 9 % 2,6-(Bpin) $_2$ - $C_6H_3SCF_3$), während eine Temperaturabsenkung auf 21 °C zu leicht verringerten Ausbeuten (zu 70 % 2-Bpin- $C_6H_4SCF_3$, zu 5 % 2,6-(Bpin) $_2$ - $C_6H_3SCF_3$) führt. Jedoch ist im letzteren Fall der relative Anteil des einfach borylierten Produktes leicht größer als bei höheren Temperaturen. Die Reaktionstemperatur ist mit 40 °C im Vergleich zu anderen literaturbekannten, dirigierten C–H-Borylierungsreaktionsvorschriften^[329,375–379], die typischerweise Temperaturen von 70 bis 100 °C nennen, moderat. Die Wahl von Cyclohexan anstatt von Me_6Si_2 als Lösungsmittel für die katalytischen C–H-Borylierungsreaktionen wurde auf Grund der höheren Löslichkeit von B_2pin_2 in ebendiesem getroffen.

Die Phenylthioether Thioanisol und Phenylperfluorethylsulfid (Tabelle 6, Nr. 3.1 - 4.2) sind ebenfalls geeignete Edukte zur katalytischen Darstellung der entsprechenden in *ortho*-Stellung borylierten Produkte, die mit **33** als Katalysator unter milden Bedingungen verläuft. Die besten Ergebnisse bezüglich der TON für die Borylierungsschritte an Phenylperfluorethylsulfid wurden nach 16 Stunden bei 50 °C und bei Verwendung eines zweifachen Überschusses des Aromaten erzielt. Für Thioanisol wurden als Reaktionsparameter eine

²⁴ Die Gesamtumsätze zu mono- und diboryliertem Aromaten können aus zweierlei Gründen Werte über 100 % (basierend auf das im Unterschuss eingesetzte Edukt, welches – bis auf in einem in der Tabelle 6 gezeigten Experiment (Nr. 2.3) – B_2pin_2 ist) einnehmen: Zum einen liefert der Boryl-Komplex **33** bereits eine Bpin-Gruppe und zum anderen kann das *in situ* generierte HBpin ebenfalls als Borylierungsreagenz dienen. In einer separaten Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid mit HBpin in Gegenwart von $[Rh(H)(PET_3)_3]$ (**40**) konnte die Bildung von 2-Bpin- $C_6H_4SCF_3$ nachgewiesen werden. Jedoch bestätigt die geringe Menge an boryliertem Produkt, dass die Reaktivität von HBpin im Vergleich zu der von B_2pin_2 in der C–H-Borylierungsreaktion gering ist.

²⁵ Die angegebenen Werte für die Umsätze, die – bis auf bei den in der Tabelle 6 gezeigten Experimenten mit Thioanisol (Nr. 3) – mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie bestimmt wurden, sind gut bis sehr gut. Allerdings führt eine säulenchromatographische Aufreinigung mit Silikagel auf Grund der Empfindlichkeit der Boronsäureester zu einer beträchtlichen Zersetzung, welche bereits in der Literatur für borylierte Aromaten mehrfach beschrieben wurde.^[328,378,386] Nichtsdestotrotz kann exemplarisch für 2-Bpin- $C_6H_4SCF_3$, 2,6-(Bpin) $_2$ - $C_6H_3SCF_3$, 2-Bpin- $C_6H_4SCF_2CF_3$, 2-Bpin-4-F- $C_6H_3SCF_3$, 2-Bpin-4-MeO- $C_6H_3SCF_3$ und 2-Bpin-4-Ph- $C_6H_3SCF_3$ gezeigt werden, dass eine Isolierung möglich ist.

Temperatur von 40 °C, eine Reaktionszeit von 20 Stunden und ein dreifacher Überschusses an Aromat gewählt. Auf diese Weise wurden chemo- und regioselektiv die Produkte 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCH}_3$ in Ausbeuten von 94 % und 9 % erhalten, die identisch mit den Ausbeuten der Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid sind. Weiterhin gelang auf diesem Syntheseweg die katalytische Darstellung von Arylboronsäureester-Derivaten ausgehend von in *para*-Stellung funktionalisierten Phenyltrifluormethylsulfiden (Tabelle 6, Nr. 5.1 - 8). Auch hier werden unter milden Bedingungen exzellente Regioselektivitäten und TONs erhalten. Für die Umsetzung von 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid sind wie bei den stöchiometrischen Reaktionen kürzere Reaktionszeiten ausreichend, um gute Umsatzzahlen zu erreichen. Da es sich bei 4-(Trifluormethylthio)biphenyl – im Gegensatz den anderen eingesetzten Phenylthioethern, die bei Raumtemperatur flüssig sind – um einen Feststoff mit begrenzter Löslichkeit in Cyclohexan handelt, wurde auf den Einsatz eines Überschusses verzichtet. Die Verwendung der *meta*- und *para*- bzw. *ortho*-funktionalisierten Phenylthioether 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol bzw. 2-(Trifluormethylthio)biphenyl in einer katalytischen Umsetzung mit B_2pin_2 in Gegenwart von 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in Cyclohexan bei 40 °C führt abermals zur selektiven C–H-Bindungsaktivierung in *ortho*-Stellung und liefert jeweils ausschließlich das Monoborylierungsprodukt, das bereits in den stöchiometrischen Reaktionen erhalten wurde (Tabelle 6, Nr. 9, 10). So ist beispielsweise 2-Bpin-6-Ph- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ ausgehend von äquimolaren Mengen an 2-(Trifluormethylthio)biphenyl zugänglich.

Kompetitive Experimente mit in *para*-Stellung funktionalisierten Phenyltrifluormethylsulfiden sowie Phenyltrifluormethylsulfid bestätigen, dass 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid am schnellsten umgesetzt wird, zeigen allerdings keinen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem elektronischen Einfluss des Substituenten am Phenylring auf.

Eine Variation der Katalysatormenge zeigt, dass bereits bei der Verwendung von 2.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) die borylierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivate ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid, 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid, 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid und 4-(Trifluormethylthio)toluol in hohen Ausbeuten zugänglich sind (Abb. 81). Abermals wurden hierbei eine Temperatur von 40 °C, eine Reaktionszeit von 20 Stunden und ein dreifacher Überschusses an Aromat gewählt. Dies führt zu einer Erhöhung der TONs auf 39 - 45. NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsverlaufes (s. Kapitel "4. EXPERIMENTELLER TEIL") belegen, dass die Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid in

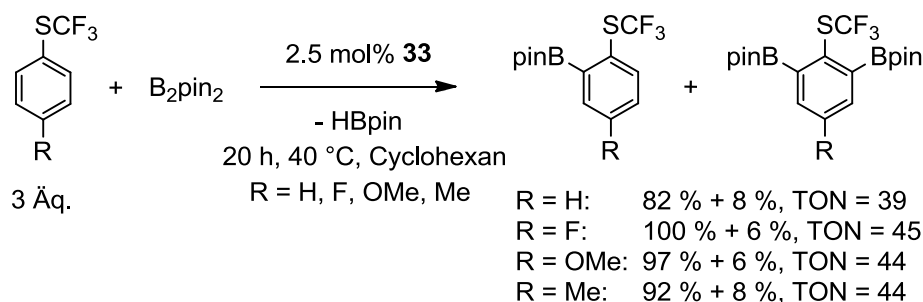


Abb. 81: Katalytische Darstellung von mono- und diborylierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivaten durch C–H-Borylierung in *ortho*-Stellung unter Verwendung von 2.5 mol% **33** als Katalysator.

Gegenwart von 2.5 mol% Katalysator nach 18 Stunden vollständig ist, während die Reaktion bei einem Einsatz von 12.5 mol% Katalysator bereits nach acht Stunden beendet ist.

Der Hydrido-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**), der als Beiprodukt bei der stöchiometrischen Reaktion gebildet wird, zeigt bei Raumtemperatur keine Reaktivität gegenüber Phenyltrifluormethylsulfid. Da jedoch diese Spezies möglicherweise ein Intermediat in dem Katalysezyklus darstellt und somit als Katalysatorvorläufer fungieren könnte, wurde ihre katalytische Eigenschaft in C–H-Borylierungsreaktionen von Phenylthioethern untersucht. Eine Umsetzung mit Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 zeigt, dass der Rhodium(I)-Hydrido-Komplex **40** die Funktionalisierung der *ortho*-C–H-Bindung katalysiert und dass sehr gute Ausbeuten erzielt werden, die mit denen, die bei der Katalyse mit **33** als Katalysator ermittelt wurden, vergleichbar sind (Abb. 82). Dies unterstützt die Hypothese, dass die aktive Spezies, die höchstwahrscheinlich ein Rhodium(I)-Boryl-Komplex ist, aus $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) generiert werden kann, und dass dies vermutlich über die Bildung des Komplexes *fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})_2(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**18**) verläuft (s. Kapitel "2.2.2.3 Katalytische C–H-Borylierungsreaktionen von partiell fluorierten Aromaten mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**)").

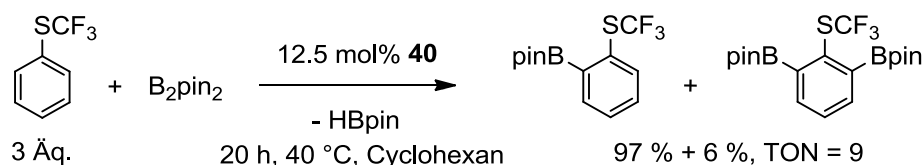


Abb. 82: Katalytische Darstellung von mono- und diboryliertem Phenyltrifluormethylsulfid durch C–H-Borylierung in *ortho*-Stellung unter Verwendung von 12.5 mol% **40** als Katalysator.

Die hohe katalytische Aktivität des Katalysatorsystems $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2/\text{dtbpy}$ in C–H-Borylierungsreaktionen wurde mehrfach in der Literatur beschrieben.^[202,203] Zum Vergleich der Reaktivitäten der Übergangsmetallkomplexe wurde daher ebendieses Katalysatorsystem

in einer Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 in Cyclohexan bei 40 °C eingesetzt (Abb. 83). Eine NMR-spektroskopische Untersuchung sowie eine GC-MS-Messung der Reaktionslösung nach 20 Stunden bestätigten, dass ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid zu etwa 50 % (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an B_2pin_2) unter Freisetzung von HBpin ein Gemisch aus drei borylierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivaten im Integralverhältnis von 7 : 2 : 1 entsteht. Das Hauptprodukt konnte als der in *meta*-Stellung monoborylierte Aromat 3-Bpin- $C_6H_4SCH_3$ identifiziert werden. Weiterhin bilden sich das in *para*-Stellung borylierte Isomer 4-Bpin- $C_6H_4SCH_3$ sowie das zweifach in *meta*-Stellung borylierte Derivat 3,5-(Bpin) $_2$ - $C_6H_3SCF_3$. Die Aromaten, die ein oder zwei Bpin-Gruppen in *meta*-Stellung aufweisen, wurden mittels 1H -, ^{11}B -, $^{13}C\{^1H\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurden 1H , ^{13}C -HMQC- und 1H , ^{13}C -HMBC-Experimente durchgeführt. Der diborylierte Aromat geht als Hauptprodukt der Iridium-katalysierten Reaktion bei Verwendung eines dreifachen Überschusses an B_2pin_2 hervor, was dessen Charakterisierung vereinfacht. 4-Bpin- $C_6H_4SCH_3$ wurde durch einen Vergleich seiner NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[374]

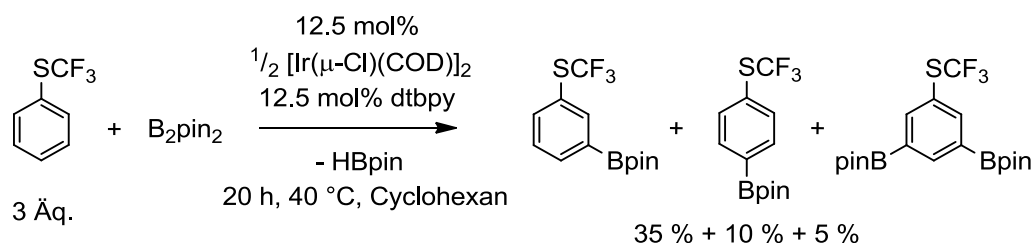


Abb. 83: Katalytische Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 unter Verwendung eines Gemisches aus $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$ und dtbpy als Katalysator.

Interessanterweise findet unter denselben Bedingungen mit Thioanisol in Gegenwart des Katalysatorsystems $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2$ / dtbpy keine Reaktion statt. Dies weist auf einen starken Einfluss der CF_3 -Einheit hin. Insgesamt stehen die Ergebnisse der Iridium-katalysierten C–H-Borylierungsreaktion in scharfem Gegensatz zu denen der mit dem Komplex **33** katalysierten Umsetzungen. Aus mechanistischer Sicht scheint die Reaktion hier über einen anderen Weg zu verlaufen, bei dem sterische Faktoren die Regioselektivität bestimmen.

2.2.4.4 Mechanistische Betrachtung zu der *ortho*-dirigierten C–H-Borylierungsreaktion von SCX_3 -haltigen Aromaten mit $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**)

Besonders hervorzuheben ist die Position, an der die C–H-Bindungsaktivierung von Phenylthioethern in Gegenwart des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** erfolgt, und die

vollständige Regioselektivität, mit der diese abläuft. Üblicherweise wird die Regioselektivität der Übergangsmetall-katalysierten C–H-Borylierungsreaktion vorwiegend von sterischen Faktoren bestimmt, sodass die Aktivierung von monosubstituierten Aromaten an Rhodium- und Iridium-Komplexen mit B_2pin_2 oder HBpin häufig ein Gemisch an funktionalisierten Arylboronsäureestern liefert, dessen Hauptprodukt – wie auch bei der Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 mit dem Katalysatorsystem $[Ir(\mu-Cl)(COD)]_2/dtbbpy$ – in *meta*-Stellung substituiert ist.^[25,194,195,326,327] Jedoch kann durch die Verwendung von dirigierenden Gruppen und dem jeweils geeigneten Metallkomplex als Katalysator eine katalytische C–H-Borylierungsreaktion in *ortho*-Stellung zu der dirigierenden Gruppen ermöglicht werden.^[380,381] Solche *ortho*-dirigierenden Gruppen können z. B. Silylsubstituenten,^[328,375] carbonylhaltige Gruppen wie Amide und Ester,^[229,382,383] stickstoffhaltige funktionelle Gruppen^[332,376–378,384–387] oder Phosphane^[388] sein. Im Falle des Iridium-Komplexes mit einem SiO_2 -fixierten Monophosphanliganden (Silika-SMAP- $[Ir(OMe)(COD)]$), Abb. 84a)^[376,377,384] können weitere funktionelle Gruppen als *ortho*-dirigierende Substituenten fungieren, wie Sawamura *et al.* beobachteten. Smith III. *et al.* konnten zeigen, dass eine *in situ* eingeführte Bpin-Einheit an Stickstoffatomen in Heterocyclen wie Pyrrol oder Anilin als "spurlose" dirigierende Gruppe bei der C–H-Borylierungsreaktion dienen kann, da diese durch wässriges Aufarbeiten entfernt wird (Abb. 84b).^[379]

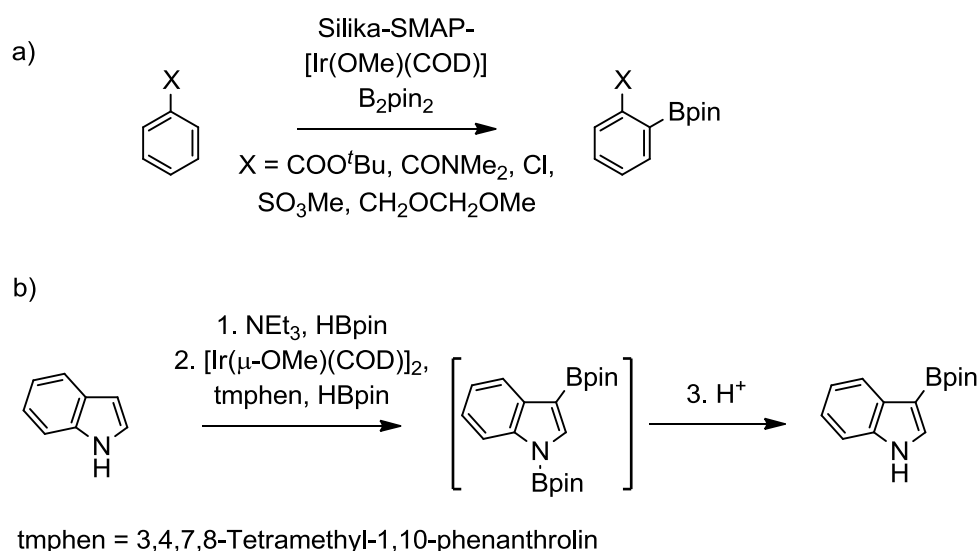


Abb. 84: Beispiele für C–H-Borylierungsreaktionen, bei denen funktionelle Gruppen (bei a: $X = COOtBu, CONMe_2, SO_3Me, CH_2OCH_2OMe, Cl$; bei b: Bpin) dirigierend wirken.^[376,377,379,384]

In der Literatur wurde weder bei Metallierungsreaktionen von SCH_3 -funktionalisierten Aromaten,^[389–391] noch bei der Iridium-katalysierten C–H-Borylierung von 4- $H_3CS-C_6H_4CN$

von einem *ortho*-dirigierender Einfluss der Methylthiogruppe^[311] berichtet. Eigene Ergebnisse bei der katalytischen Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit dem Katalysatorsystem [Ir(μ-Cl)(COD)]₂/ dtbpy zeigen ebenfalls, dass der SCF₃-Substituent in dieser Reaktion nicht die Aktivierung der *ortho*-C–H-Bindung begünstigt. Im Gegensatz dazu lenkt die SCX₃-Gruppe in Gegenwart des Boryl-Komplexes **33** die Borylierung in der Hinsicht, dass die *ortho*-C–H-Bindung funktionalisiert wird, und fungiert somit als *ortho*-dirigierender Substituent. Zwei mögliche Übergangszustände bei der *ortho*-dirigierten C–H-Borylierungsreaktion von Phenyltrifluormethylsulfid mit [Rh(Bpin)(PET₃)₃] (**33**) sind in Abb. **85** dargestellt. Es erscheint plausibel, dass das Substrat vor dem Borylierungsschritt zunächst über die SCX₃-Gruppe am Rhodiumzentralatom koordiniert. Alternativ oder zusätzlich ist eine direkte Wechselwirkung zwischen dem metallgebundenen Borylliganden und dem Schwefelatom der SCX₃-Gruppe denkbar. Die Annahme, dass der Borylligand am Katalysator die SCX₃-Gruppe "erkennt" und dass dadurch die ungewöhnliche Selektivität ermöglicht wird, ist mit dem Mechanismus konsistent, der für die Iridium-katalysierte C–H-Borylierungsreaktion von Boc-geschützten Anilin-Derivaten postuliert wurde. Hierbei wird eine Wechselwirkung zwischen dem am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatom und einem der Sauerstoffatome des koordinierten Bpin-Liganden im Übergangszustand angenommen.^[379,392] Gegen eine derartige Wechselwirkung bei der Reaktion mit Phenylthioethern als Voraussetzung für die *ortho*-C–H-Borylierungsreaktion spricht jedoch, dass keine Reaktion zwischen dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und Anisol oder Trifluormethoxybenzol bei Raumtemperatur eintritt, obwohl davon auszugehen ist, dass eine Bor-Sauerstoff-Wechselwirkung stärker als die Wechselwirkung zwischen Bor und Schwefel ist.

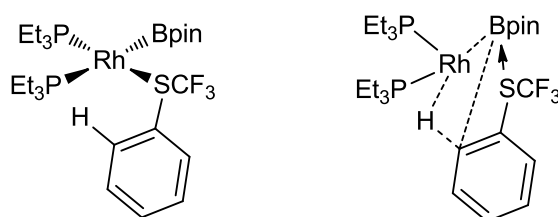


Abb. 85: Mögliche Übergangszustände bei der *ortho*-dirigierten C–H-Borylierung von Phenyltrifluormethylsulfid mit [Rh(Bpin)(PET₃)₃] (**33**).

Alternativ kann die direkte Koordination der SCX₃-Gruppe am Rhodium dafür sorgen, dass eine für die Aktivierung der *ortho*-C–H-Bindung notwendige Geometrie eingenommen wird, und somit die Reaktion gelenkt wird. In der Literatur ist u. a. ein ähnlicher Fall beschrieben, bei dem die Koordination eines Stickstoffatoms des Substrats die Regiochemie bei der

Borylierungsreaktion an einem Iridium-Komplex mit einem hemilabilen Liganden bestimmt.^[385,386] Für die anschließende C–H-Bindungsaktivierung muss eine freie Koordinationsstelle an dem Iridium(III)-Komplex vorhanden sein, was durch die Verwendung des hemilabilen Ligand erreicht wird.^[381,392]

Experimentelle Untersuchungen geben ferner darüber Aufschluss, dass während des Borylierungsprozesses von Phenylthioethern die Dissoziation eines Phosphanliganden von dem Rhodiumzentralatom erfolgen muss. Diese Schlussfolgerung kann aus der Beobachtung gezogen werden, dass die Zugabe von PET_3 zu einem Gemisch aus Phenyltrifluormethylsulfid, B_2pin_2 und $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) die Reaktion gänzlich hemmt. Der Phosphandissoziationsschritt findet wahrscheinlich vor oder direkt nach der Koordination des Substrates statt.

2.2.4.4 Umsetzungen von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ als vielseitiger Synthesebaustein

Zur Demonstration des Potentials und der Vielfältigkeit der Verwendungsmöglichkeiten der borylierten SCF_3 -haltigen Aromaten wurde 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ exemplarisch als Edukt in drei Reaktionen unterschiedlicher Art eingesetzt. Zum einen wurde 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ in einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit Phenylbromid in Gegenwart von katalytischen Mengen an $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ und P^iPr_3 sowie mit Cs_2CO_3 als Base umgesetzt (Abb. 86). Als Produkt werden, das mittels einer GC-MS-Messung sowie ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie

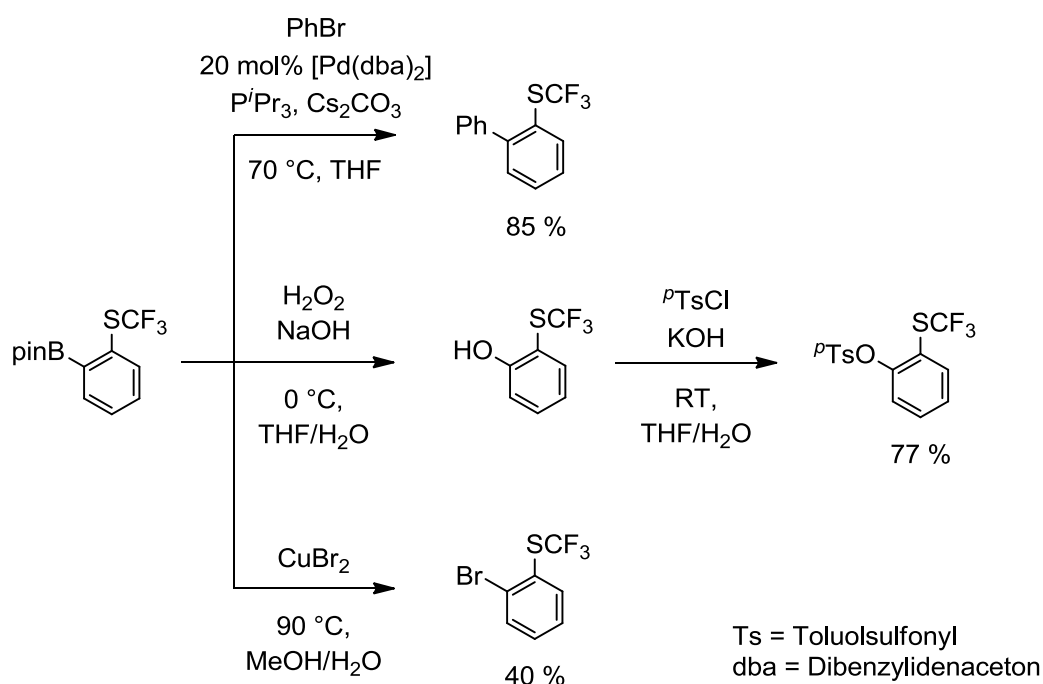


Abb. 86: Umsetzungen von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ unter Substitution der Pinacolatoborylgruppe.

charakterisiert und als Edukt für die *ortho*-C–H-Borylierung eingesetzt wurde (Tabelle 6, Nr. 10). Zum anderen ermöglicht eine Oxidation des Boronsäureesters 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ mit H₂O₂ in einem Gemisch aus einer wässrigen NaOH-Lösung und THF bei 0 °C laut ¹⁹F-NMR-Spektroskopie die quantitative Darstellung des entsprechenden Alkohols. Dieser wurde mittels *para*-Toluolsulfonylchlorid unter basischen Bedingungen in 2-^pTsO-C₆H₄SCF₃ überführt. Das Tosylat, dessen Identifikation mittels hochauflösender Massenspektrometrie, einer GC-MS-Messung sowie ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie erfolgte, wurde in einer Ausbeute von 77 % isoliert und kann als attraktive Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen betrachtet werden. Überdies wird gezeigt, dass die Bpin-Einheit in 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ durch ein Bromatom ausgetauscht werden kann. Die Substitution wurde mit CuBr₂ bei 90 °C durchgeführt und liefert das Arylbromid 2-Br-C₆H₄SCF₃, welches anhand eines Vergleiches der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten^[393] identifiziert wurde.

2.2.5 Exkurs: Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber aromatischen SF₅-Verbindungen

In Anbetracht der mit dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** erfolgreich durchgeführten C–H-Borylierungsreaktionen substituierter Benzol-Derivate wurde die Funktionalisierung von SF₅-haltigen Aromaten angestrebt. Eine derartige Reaktion ist in der Literatur nicht bekannt. Ein Zugang zu SF₅-haltigen Feinchemikalien ausgehend von großtechnisch darstellbaren SF₅-haltigen Verbindungen durch die gezielte Substitution einer C–H- gegen eine C–B(OR)₂-Bindung ist auf Grund des hohen Interesses an ebendiesen Substraten ist wünschenswert.

Die Pentafluorsulfanylgruppe zeichnet sich nämlich wie die SCF₃-Einheit durch eine hohe Elektronegativität und Lipophilie aus. Hinzu kommen der ausgeprägte sterische Anspruch und die hohe Stabilität bzw. chemische Inertheit von SF₅-Substituenten in organischen Verbindungen, die deren Anwendung als bioaktive Verbindungen, als Flüssigkristalle oder als Monomere bei der Polymerherstellung interessant machen.^[280,394–403] Reaktionen, die zur Spaltung der C–S-Bindung^[404] oder zum Abbau der SF₅-Einheit führen, sind sehr selten. Selbst metallorganische Reaktionen wie Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen können mit Pentafluorsulfanylorganylen problemlos realisiert werden.

Die Umsetzungen des Rhodiumboryl-Komplexes [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit den SF₅-funktionalisierten Verbindungen Pentafluorsulfanylbenzol, 1,4-Bis(pentafluorsulfanyl)perfluorbenzol, 2-Pentafluorsulfanyl-1,3,5-trifluorbenzol und Trifluormethylschwefelpentafluorid führen schlagartig zu einer Verfärbung der Reaktionslösung in Me₆Si₂ oder Cyclohexan und

zu der Bildung von unlöslichen Produkten. Die analytischen Daten all dieser Umsetzungen weisen darauf hin, dass es sowohl zu einer C–S- als auch zu S–F-Bindungsspaltungen kommt. So belegt beispielsweise eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung der Reaktion mit äquimolaren Mengen an Pentafluorsulfanylbenzol, dass **33** – jedoch nicht Pentafluorsulfanylbenzol – vollständig umgesetzt ist. Laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ist der kationische Komplex $[\text{Rh}(\text{PEt}_3)_4]^+$,^[405] dessen Gegenion nicht ermittelt wurde, das Hauptprodukt der in Me_6Si_2 löslichen, phosphanhaltigen Produkte. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt, dass neben dem Edukt keine SF_5 -haltige Verbindung in Lösung vorliegt. Ein Resonanzsignal bei $\delta = -143.5$ ppm kann FBpin zugeordnet werden. Mittels GC-MS-Messung und ^{11}B -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung von PhBpin nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu kann in der Reaktionslösung bei der stöchiometrischen Umsetzung von **33** mit 2-Pentafluorsulfanyl-1,3,5-trifluorbenzol kein Arylboronsäureester nachgewiesen werden. Hier geht laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie als Hauptprodukt der in Me_6Si_2 löslichen, phosphanhaltigen Verbindungen der Komplex $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) hervor, der bereits ausgehend von **33** und 1,3,5-Trifluorbenzol in einer C–H-Bindungsaktivierungsreaktion dargestellt werden konnte. Abermals wurden im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Signale für eine neue SF_5 -funktionalisierte Verbindung detektiert. Stattdessen treten mehrere Signale im Bereich von -75 bis -125 ppm auf, deren eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

All diese Beobachtungen deuten auf C–S- und S–F-Bindungsspaltungsschritte bei den Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit SF_5 -Organylen hin, jedoch lassen sich anhand der zur Verfügung stehenden analytischen Daten und auf Grund der Löslichkeitsproblematik die stattfindenden Reaktionen nicht aufklären. Die Beobachtungen stehen teilweise im Einklang mit den Ergebnissen, die anschließend bei den Reaktionen eines binuklearen Rhodium(I)-Hydrido-Komplexes mit SF_6 und SF_5 -Organylen im Arbeitskreis Braun erhalten wurden. Diese führen zur Defluorierung der SF_5 -Gruppe und zur Bildung von Fluorido- und Thiolato-Komplexen.^[406]

Zu Vergleichszwecken wurde die Reaktivität des Boryl-Komplexes **33** gegenüber einem SF_3 -haltigen Benzol-Derivat untersucht. Dazu wurde die Verbindung 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylphenylschwefeltrifluorid gewählt, welche auch unter dem Namen FluoleadTM bekannt ist und als vielseitig einsetzbares, mildes und selektives Fluorierungsmittel nukleophile Deoxofluorierungsreaktionen an Ketonen und Carbonsäuren ermöglicht.

Der Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen an FluoleadTM in Me_6Si_2 oder Cyclohexan innerhalb von fünf Minuten unter Freisetzung von FBpin und

F_2PET_3 quantitativ zu dem dimeren Rhodium(I)-Thiolato-Komplex $[\text{Rh}\{\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2)\}(\text{PET}_3)_2]_2$ (**65**) (Abb. 87). Formal findet somit eine Mono- bzw. Difluorierung des Bpin- sowie eines Phosphanliganden und die Bildung einer Rhodium-Schwefel-Bindung statt.

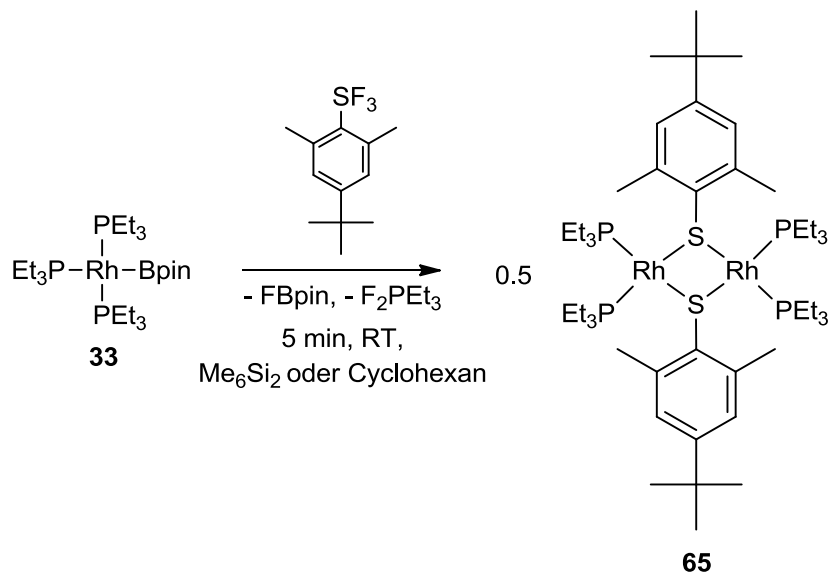


Abb. 87: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit FluoleadTM unter S–F-Aktivierung.

Die Entstehung der Beiprodukte FBpin und F_2PET_3 ^[407] wurde anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten nachgewiesen. Die Isolierung des Komplexes **65** gelang in einer Ausbeute von 45 %. Die Charakterisierung von $[\text{Rh}\{\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2)\}(\text{PET}_3)_2]_2$ (**65**) erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für den dinuklearen Komplex ein Dublettsignal bei $\delta = 29.4$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 171$ Hz detektiert. Diese Daten bestätigen die Anwesenheit eines dimeren Rhodium(I)-Komplexes und sind vergleichbar mit denen von $[\text{Rh}\{\mu\text{-S-CH=C(Me)C(Me)=CH}_2\}(\text{PET}_3)_2]_2$ ($\delta = 31.8$ ppm, $J_{\text{Rh,P}} = 169$ Hz)^[341]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **65** zeigt für die aromatischen Wasserstoffatome, für die Methyl- und die *tert*-Butylsubstituenten des Schwefel-gebundenen Aromaten je ein Singulettsignal bei $\delta = 7.24$, 3.95 und 1.36 ppm im Integralverhältnis von 2 : 6 : 9. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind ebenfalls mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar.

Durch Lagerung einer Lösung von $[\text{Rh}(\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2)(\text{PET}_3)_2]_2$ (**65**) in Hexan bei Raumtemperatur konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete rote Einkristalle erhalten werden. Das Dimer kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. In Abb. 78 ist dessen Molekülstruktur im Festkörper dargestellt und die Tabelle 7 zeigt eine Auswahl an Bindungs-

längen und -winkeln. Die Rhodiumatome sind jeweils von zwei Thiolato- und zwei Phosphanliganden in einer annähernd quadratisch-planaren Geometrie koordiniert, wobei der P1-Rh1-P2-Winkel mit $100.615(15)^\circ$ leicht aufgeweitet ist, während die Schwefelatome S1 und S1ⁱ mit dem Rhodiumzentralatom einen Winkel von $80.287(13)^\circ$ einschließen. Als

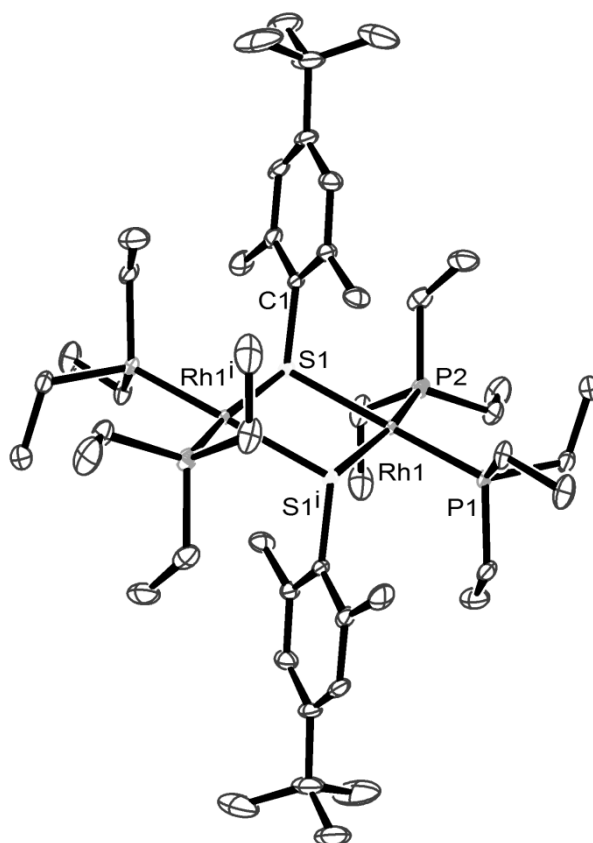


Abb. 88: Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{)})(\text{PET}_3)_2]_2$ (**65**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -abstände sowie -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}(\mu\text{-S-(2,6-Me}_2\text{-4-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_2\text{)})(\text{PET}_3)_2]_2$ (**65**)

Bindung/ Abstand	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-P1	2.2319(4)	P1-Rh1-P2	100.615(15)
Rh1-P2	2.2356(4)	P1-Rh1-S1	167.895(14)
Rh1-S1	2.4259(3)	P2-Rh1-S1	89.846(13)
Rh1-S1 ⁱ	2.4438(4)	P1-Rh1-S1 ⁱ	90.290(14)
S1-C1	1.7886(15)	S1-Rh1-S1 ⁱ	80.287(13)
Rh1-Rh1 ⁱ	3.7226(4)	C1-S1-Rh1	110.61(5)
		Rh-S1-Rh ⁱ	99.714(13)

zwingende Konsequenz der Inversionssymmetrie liegen die beiden Rhodium- sowie die beiden verbrückenden Schwefelatome in einer Ebene. Der Rh1-S1-Rh1ⁱ-Winkel ergibt sich daher zu 99.714(13)°. Der Rh1-Rh1ⁱ-Abstand ist mit 3.7226(4) Å relativ groß. Die Rh1-S1- und Rh1-S1ⁱ-Bindungslängen betragen 2.4259(3) und 2.4438(4) Å und sind relativ lang im Vergleich zu anderen dinuklearen, über zwei Thiolatoliganden verbrückten Rhodium-Komplexen (Rh-S: 2.3722(8)-2.385(8) Å^[341]; 2.3773(9)-2.4412(9) Å^[343]; 2.366(5)-2.387(5) Å^[408]; 2.3676(13)-2.3903(17) Å^[409]). Die Phosphor-Rhodium-Abstände liegen bei 2.2319(4) und 2.2356(4) Å. Unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares besitzen die Schwefelatome eine verzerrt tetraedrischen Geometrie, was durch einen C1-S1-Rh1-Winkel von 110.61(5)° verdeutlicht wird. Die Ebene der Schwefel-gebundenen Arylreste stehen jeweils in etwa senkrecht (dihedraler Winkel: 88.37°) zu der Ebene, die durch die Atome Rh1, S1, Rh1ⁱ und S1ⁱ aufgespannt wird.

Somit konnte bemerkenswerterweise demonstriert werden, dass der Boryl-Komplex **33** mit SF₅- oder SF₃-funktionalisierten Substraten reagiert. In Gegenwart von Pentafluorsulfanyl-organylen findet zumindest teilweise sowohl eine C–S-, als auch eine S–F-Bindungsspaltung statt. Bei der Umsetzung mit einem Phenylschwefeltrifluorid-Derivat tritt keine Aktivierung der C–S-Bindung ein, stattdessen werden formal ausschließlich die S–F-Bindungen gebrochen. Je ein Bpin- und PEt₃-Ligand werden pro FluoleadTM-Molekül fluoriert. Dies führt zur Reduktion des Schwefelatoms und zur Oxidation eines Phosphoratoms.

2.2.6 Fazit zu den C–H-Aktivierungen von (hetero)aromatischen Verbindungen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) in der Lage ist, aromatische C–H-Bindungen zu aktivieren und diese zu borylieren. Der Komplex findet als effizienter Katalysator in einer Reihe bemerkenswerter C–H-Borylierungsreaktionen von Benzol-Derivaten und fünf- oder sechsgliedrigen Heteroaromaten Verwendung. Exemplarisch wurde dies ebenfalls für den Komplex [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) demonstriert. Die Aktivierungen gelingen unter milden Bedingungen, verlaufen zumeist chemo- sowie regioselektiv und liefern borylierte Produkte, von denen einige auf anderem Wege nicht oder nur schwer darstellbar sind.

Die Umsetzungen mit partiell fluorierten Aromaten belegen, dass dabei stets die C–H- gegenüber der C–F-Aktivierung bevorzugt ist. Im Falle der fluorierten Benzol- und Pyridin-Derivate führt die Aktivierung zur Bildung von Aryl-Komplexen, die strukturell umfassend

charakterisiert wurden. Deren Bildung an Stelle einer Borylierung der fluorierten Substrate ist vermutlich zum Teil auf den stabilisierenden Effekt von fluorierten Organylliganden zurückzuführen. Die Regiochemie bei der Aktivierung von 1,3,5-Trifluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol und 3,5-Difluorpyridin scheint von der Stärke der entstehenden Rhodium-Kohlenstoff-Bindung dominiert zu sein, was mit der maximalen Anzahl an Fluoratomen in *ortho*-Stellung zu dem Zentralatom korreliert. Die gebildeten Aryl-Komplexe reagieren in unterschiedlichem Maße mit dem *in situ* generierten HBpin und können im Falle der fluorierten Phenyl-Komplexe mit stöchiometrischen Mengen an B₂pin₂ zur Reaktion gebracht werden, was in der Bildung fluorierter Phenylboronsäureester und der Regeneration von **33** resultiert. Bemerkenswerterweise ist der Hydrido-Komplex [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) ebenfalls zur C–H-Bindungsaktivierung teilweise fluorierter Aromaten befähigt, wobei die gleiche Regiochemie beobachtet wird. Aufbauend auf den stöchiometrischen Umsetzungen wurde mit **33** oder **40** als Katalysator und ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol sowie B₂pin₂ ein Weg zur katalytischen Darstellung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ oder 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ in hohen Ausbeuten entwickelt. Die umfassenden und aufschlussreichen stöchiometrischen Untersuchungen tragen zu einem tiefer greifenden Verständnis des Ablaufs der katalytischen C–H-Borylierung und zur Aufklärung möglicher Nebenreaktionen bei.

Hervorzuheben ist außerdem zum einen, dass der Hydrido-Komplex **40** ebenfalls als Katalysator zur C–F-Borylierung von Pentafluorpyridin in 2-Position geeignet ist. Katalytische C–F-Borylierung finden sich in der Literatur höchst selten.^[156] Zum anderen sollte erwähnt werden, dass **40** die C–H-Bindung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin mit B₂pin₂ zu borylieren vermag und dass diese Reaktion sogar mit einer wesentlich höheren Selektivität als die Katalyse mit dem Boryl-Komplex **33** abläuft. Somit sind mit **40** als Katalysator die perfluorierten Pyridylboronsäureester 2-Bpin-C₅NF₄ und 4-Bpin-C₅NF₄ katalytisch zugänglich. Obwohl in stöchiometrischen Umsetzungen keine Reaktion zwischen dem Rhodium(I)-Pyridyl-Komplex [Rh(4-C₅NF₄)(PEt₃)₃] (**41**) und B₂pin₂ eintritt, ist eine Katalyse unter Verwendung von **40** realisierbar. Dies könnte die Folge der höheren Konzentration an Diboran sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass dies darin begründet liegt, dass **41** nicht im katalytischen Prozess gebildet wird. Auf Grund der Beobachtung eines Phosphandissoziationsschrittes während der Reaktion ist die Anzahl der koordinierten Phosphanliganden in den Intermediaten fraglich. Ferner ist zum einen ein konzertierter Ablauf der Reaktion der aktiven Bpin-haltigen Rhodium-Spezies mit dem Substrat und zum anderen die Bildung eines Rhodium(III)-Borylhydridopyridyl-Komplexes möglich, was jeweils in der direkten Bildung einer Kohlenstoff-Bor-Bindung resultieren könnte.

Mit Thiophen reagiert der Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in einer stöchiometrischen Umsetzung unter Bildung des Hydrido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) sowie von mono- und diboryliertem Thiophen. Die Funktionalisierung erfolgt dabei ausschließlich in 2-Position. Sowohl mit **33** als auch mit $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) als Katalysator ist die Entwicklung einer katalytischen C–H-Borylierung von Thiophen gelungen. Durch geschickte Wahl des Verhältnisses an Thiophen zu Diboran ist ein Zugang zu den Boronsäureestern 2-B(OR)₂-C₄SH₃ und 2,5-(B(OR)₂)₂-C₄SH₂ ((OR)₂ = pin oder O₂C₅H₁₀) in guten Ausbeuten möglich.

Beispiellose Ergebnisse wurden bei der Reaktion der Boryl-Komplexe **33** und **53** mit Phenylthioether erzielt. Die stöchiometrische Umsetzung von **33** mit Phenyltrifluormethylsulfid führt ebenfalls zur Bildung des Hydrido-Komplexes **40**. Außerdem werden die mono- und diborylierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivate 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ erhalten, deren katalytische Darstellung ausgehend von dem Aromat und B₂pin₂ zusätzlich realisiert werden konnte. Die hierbei beobachtete absolut selektiv stattfindende Regiochemie der *ortho*-C–H-Borylierung ist höchst außergewöhnlich. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die SCF₃- als auch die SCH₃- und SCF₂CF₃-Gruppe in Verbindung mit **33**, **53** oder **40** als Katalysator eine *ortho*-dirigierende Wirkung besitzen, was bisher in der Literatur nicht beobachtet wurde. Für die funktionellen Gruppen -OCF₃ und -OCH₃ wurde kein solcher Effekt nachgewiesen, was die Notwendigkeit des Schwefelatoms in der *ortho*-dirigierenden Gruppe belegt. Weitere funktionelle Gruppen am Aromaten wie -F, -OMe, -Me oder -Ph in *para*-, *meta*- oder *ortho*-Stellung beeinträchtigen die Selektivität nicht. Insgesamt bietet dieser Reaktionsweg somit einen Zugang zu verschiedensten in *ortho*-Stellung borylierten SCX₃-haltigen Aromaten.

Diese katalytische Funktionalisierung von Phenylthioethern verläuft genauso wie die von Thiophen oder der partiell fluorierten Aromaten unter relativ milden Bedingungen. Zwar sind bereits Rhodium-katalysierte aromatische C–H-Borylierungsreaktionen bekannt, jedoch benötigen diese im Vergleich zu der weitverbreiteten Iridium-katalysierten Variante normalerweise höhere Temperaturen und gelten als weniger selektiv. Die hier untersuchten Rhodium(I)-Boryl-Komplexe **33** und **53** zeichnen sich weiterhin bezüglich ihrer Regioselektivität aus. Diese steht im Falle der Phenylthioether im extremen Gegensatz zu der Regioselektivität, die mit dem Katalysatorsystem $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2/\text{dtbpy}$ erzielt wird. Letzteres liefert an Stelle von *ortho*-borylierten Arenen auf Grund sterischer Faktoren ein Produktgemisch aus in *meta*- und *para*-Stellung funktionalisierten Aromaten. Ein ähnliches Bild findet sich bei der C–H-Borylierung von 1,3-Difluorbenzol: Während mit **33** als Katalysator 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ als Hauptprodukt entsteht, liefert die Iridium-katalysierte C–H-

Borylierungsreaktion 5-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ als Hauptisomer.^[311,325] Die Darstellung von außergewöhnlichen Arylboronsäureestern, wie es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, ist von großem synthetischen Interesse. Das Potential und die Vielfalt an Verwendungsmöglichkeiten der borylierten Aromaten wurde am Beispiel von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ in unterschiedlichen Reaktionen demonstriert. Diborylierte Substrate wie 2,5-Bpin₂-C₄SH₂ oder 2,6-Bpin₂-C₆H₃SCF₃ gelten ebenfalls als wertvolle Synthesebausteine.^[378,410–415]

Bei den C–H-Borylierungsreaktionen, in denen **33**, **53** oder **40** als Katalysator eingesetzt werden, weisen NMR-spektroskopische Untersuchungen darauf hin, dass *in situ* generiertes HBpin ebenfalls als Borylierungsreagenz dienen kann, dass dies aber im wesentlich geringeren Maßstab als mit B₂pin₂ erfolgt. Dass der Hydrido-Komplex **40** ebenfalls als Katalysator(vorläufer) fungieren kann, aber beispielsweise gegenüber Phenyltrifluormethylsulfid keine Reaktivität zeigt, erlaubt die Annahme, dass sich die borylierte, katalytisch aktive Spezies aus **40** und Diboran bildet.

Als beachtenswert stellte sich die allgemein hohe Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen heraus. So scheint das Schwefelatom bei der *ortho*-Borylierungsreaktion eine entscheidende Rolle zu spielen. Die Umsetzung von **33** mit Benzothiophen führt zur C–S-Bindungsspaltung, wobei die Borylgruppe formal an das β -Kohlenstoffatom addiert wird, während die Verwendung von Thiophen eine C–H-Borylierung am α -Kohlenstoffatom zur Folge hat. Auf eine Spaltung der C–S-Bindung weisen ebenfalls die Ergebnisse der Umsetzungen von **33** mit SF₅-Organylen hin. Weiterhin kommt es vermutlich – wie bei der Reaktion mit dem Fluorierungsmittel FluoleadTM – zu S–F-Bindungsspaltungen. Dies ist im Kontext der sehr hohen Inertheit der Pentafluorsulfanylgruppe höchst bemerkenswert und demonstriert abermals eindrucksvoll die beträchtliche Reaktivität der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe.

2.3 N-H-AKTIVIERUNG

Die Funktionalisierung von Aminen mittels einer N-H-Bindungsaktivierung ist ein eleganter Weg zur Darstellung von Synthesebausteinen, die zur Einführung einer NRR'-Einheit verwendet werden. Die Aktivierung einer N-H-Bindung kann durch eine oxidative Addition an einem Übergangsmetall erfolgen. Zu beachten ist, dass Amine ebenfalls als Lewis-Basen fungieren können und als solche in der Lage sind, am Zentralmetall oder an Lewis-aciden Liganden koordinativ zu binden. Da Borylliganden auf Grund ihres leeren p-Orbitals am Boratom einen Lewis-aciden Charakter besitzen, ist eine Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Amins und dem Boratom möglich. Braunschweig *et al.* beobachteten beispielsweise bei der Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{BCl}_2)(\text{CO})_2]$ mit 4-Picolin die Bildung des Lewis-Säure-Lewis-Base-Addukts $[\text{CpFe}\{\text{BCl}_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})\}(\text{CO})_2]$.^[13,14] Norman und Pringle fanden heraus, dass der Komplex *trans*- $[\text{Pt}(\text{BCl}_2)(\text{Cl})(\text{PMe}_3)_2]$ mit dem tertiären Amin NEt_3 analog dazu reagiert.^[91]

Eine Wechselwirkung zwischen einem Amin und dem Boratom eines Borylliganden, die zu einer Spaltung der Metall-Bor-Bindung führt, kann formal einen Zugang zu Aminoboranen liefern. Dieser Zugang wird weiterhin durch eine N-H-Bindungsaktivierung am Metall unter oxidativer Addition ermöglicht, die von einer reduktiver Eliminierung gefolgt ist, welche eine Funktionalisierung in Form einer Borylierung des Amins darstellt. Die Verwendung von Aminoboranen als Synthesebausteine wurde exemplarisch in der Literatur demonstriert (Abb. 89). Aminoborane können zum Beispiel zur Einführung einer Aminogruppe an dem β -Kohlenstoffatom von Estern in einer Mannig-artigen Reaktion^[416] oder zur Substitution des Halogenids in Arylbromiden durch eine NRR'-Einheit^[417] eingesetzt werden. Außerdem

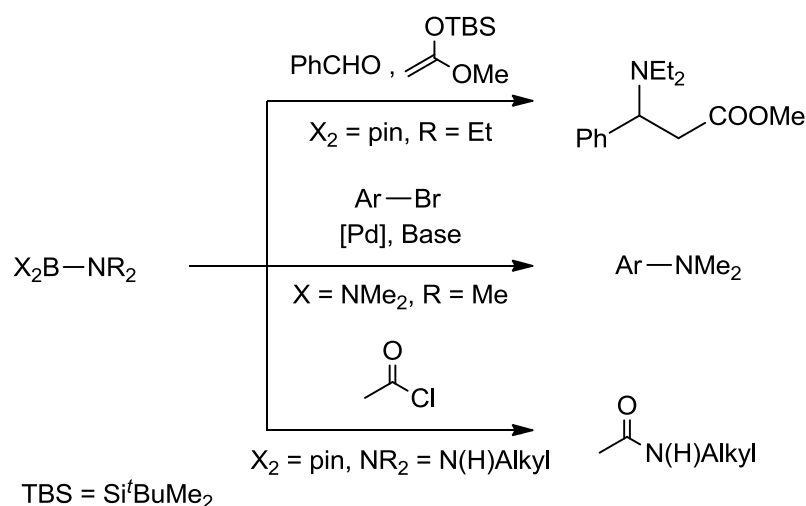


Abb. 89: Verwendung von Aminoboranen zur Einführung einer NR_2 -Gruppe.^[243,416–418]

ermöglicht eine *in situ*-Darstellung von Aminoboranen die formale Acetylierung von Aminen.^[243,418] Weiterhin wurde gezeigt, dass das Aminoboran $\text{H}_2\text{BN}^i\text{Pr}_2$ als Borylierungsreagenz in der Borylierungsreaktion von Arylchloriden fungieren kann.^[419] Des Weiteren besteht – im Hinblick auf die Fähigkeit von Aminoboranen zur Wasserstoffspeicherung, – ein großes grundlegendes Interesse an ebendiesen sowie an Amin-Boran-Addukten und an ihrer Reaktivität gegenüber Metallkomplexen.^[420–424]

2.3.1 N–H-Aktivierung von Anilin

2.3.1.1 Kenntnisstand zu N–H-Aktivierungsreaktionen von Anilin im Kontext von Borylierungsreaktionen

Parallel zu den eigenen Arbeiten wurden im Arbeitskreis Braun Untersuchungen zu der Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber NH_3 und Pentafluoranilin durchgeführt, die in einer Aktivierung und Borylierung der N–H-Bindungen resultiert (Abb. 90).^[83] Diese Reaktivität von **33** erlaubt sowohl die stöchiometrische, als auch die katalytische Darstellung von sekundären Aminen, die ausgehend von NH_3 zweifach und im Falle von Pentafluoranilin als Substrat einfach boryliert sind.

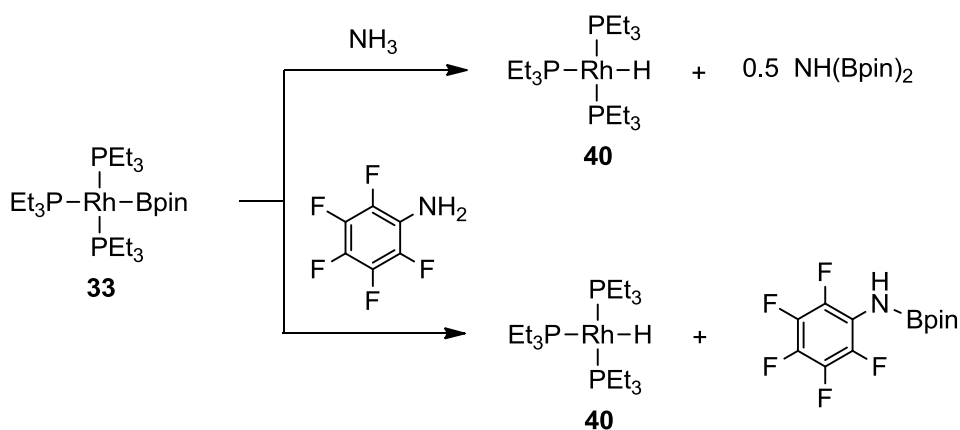


Abb. 90: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber NH_3 und Pentafluoranilin.^[83]

Die Aktivierung von Anilin am Rhodium stellt in Anbetracht von Folgendem eine Herausforderung dar: Obwohl die N–H-Bindungsaktivierung von Anilin unter oxidativer Addition an Iridium-Komplexen möglich ist (Abb. 91), wurde keine analoge Aktivierung an einem Rhodium-Komplex beobachtet.^[425–428] Stattdessen findet bei der Umsetzung des in Abb. 91 dargestellten Rhodium-Pinzetten-Komplexes mit Anilin lediglich eine Koordination und die Bildung eines Amin-Komplexes statt. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse (Abb. 89)

könnten die Rhodium(I)-Boryl-Komplexe potentielle Verbindungen zur N-H-Bindungsaktivierung von Anilin sein.

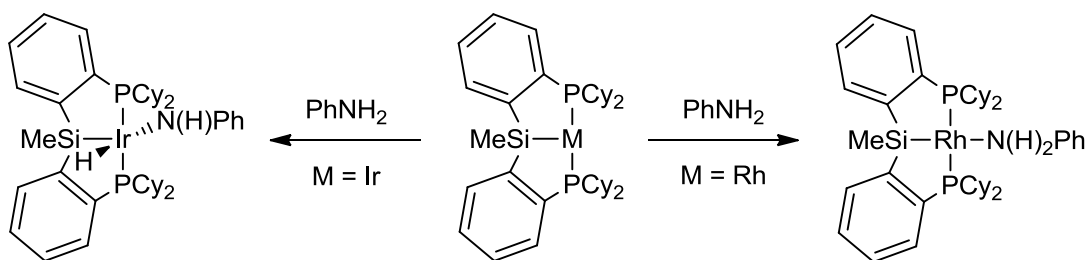


Abb. 91: Reaktivität von Iridium- und Rhodium-Komplexen mit einem Silyl-Pinzettenliganden gegenüber Anilin.^[425–428]

Im Kapitel "2.2 C-H-AKTIVIERUNG" wurde demonstriert, dass die Rhodium(I)-Boryl-Komplexe in der Lage sind, aromatische C-H-Bindungen zu aktivieren. Die Verwendung von Anilin kann daher außerdem aufschlussreiche Ergebnisse im Hinblick auf die Möglichkeit einer Konkurrenz zwischen einer C-H- und N-H-Bindungsaktivierung bei der Verwendung von Substraten, die beide Bindungsarten enthalten, liefern.

2.3.1.2 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) gegenüber Anilin und katalytische N-H-Borylierung von Anilin

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen Anilin innerhalb von sechs Stunden bei Raumtemperatur in Me_6Si_2 unter N-H-Bindungsspaltung zu dem Rhodium(I)-Hydrido-Komplex **40** sowie dem Aminoboran $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ (Abb. 92). Die Bildung des Komplexes **40** ist laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie quantitativ. Das am Stickstoffatom monoborylierte Anilin-Derivat ist das einzige nachweisbare Produkt und

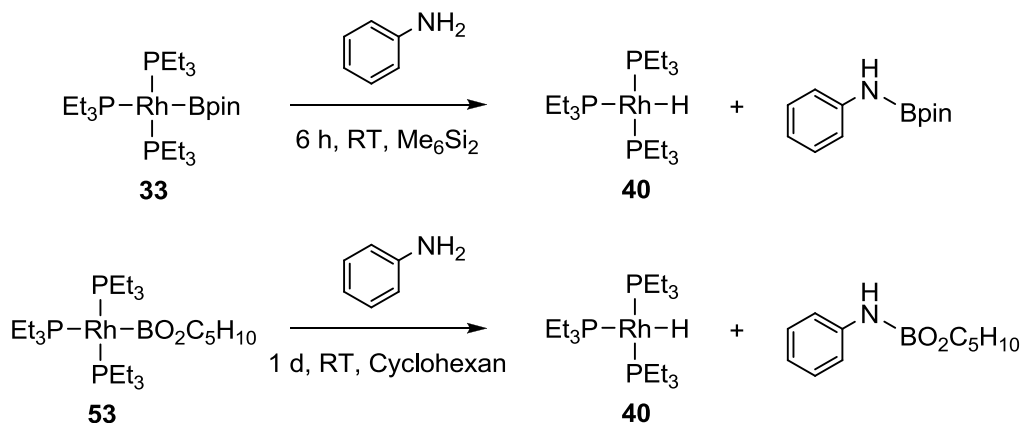


Abb. 92: Reaktion der Boryl-Komplexe **33** und **53** mit Anilin unter Bildung von Aminoboranen durch N-H-Bindungsaktivierung.

wurde anhand einer GC-MS-Messung und eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert. Die Darstellung von PhN(H)Bpin gelang bereits Stephan *et al.* durch die Reaktion von Phosphaniminen der Form R₃PNPh (R = Et, Bu) mit HBpin.^[429]

Bei der Umsetzung des Boryl-Komplexes [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (**52**) wird sowohl mit Anilin als auch mit Pentafluoranilin die Bildung von **40** beobachtet, jedoch konnte keine selektive Bildung einer borylierten Verbindung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse einer GC-MS-Messung von der Reaktionslösung bei der Verwendung von Pentafluoranilin deuten darauf hin, dass N–H- und C–F-Aktivierungsschritte stattfinden. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion des Boryl-Komplexes [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) mit Anilin neben dem Hydrido-Komplex **40** ausschließlich die am Stickstoffatom borylierte Spezies PhN(H)BO₂C₅H₁₀ (Abb. 92). Die Reaktionszeit beträgt bei Raumtemperatur und bei der Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel einen Tag. Die Charakterisierung der neuen monoborylierten Verbindungen erfolgte mittels einer GC-MS-Messung sowie ¹H-, ¹¹B- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie. Im ¹H-NMR-Spektrum werden für die aromatischen Wasserstoffatome sich überlagernde Signale im Bereich von $\delta = 7.23 - 7.11$ ppm sowie ein Signal mit einer Triplet von Multipllett-Aufspaltung bei $\delta = 6.84$ ppm beobachtet. Für die Wasserstoffatome der CH₂- und CH₃-Gruppe der Neopentylglycolatoborylgruppe werden jeweils ein Singulettsignal bei $\delta = 3.77$ und 1.11 ppm erhalten. Das Integralverhältnis der Signale von 2+2 : 1 : 4 : 6 bestätigt das Vorliegen eines einfach borylierten Amins. Dies wird außerdem durch ein breites Signal bei $\delta = 4.55$ ppm belegt, welches sich dem N-gebundenen Wasserstoffatom zuordnen lässt. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum werden sowohl die Signale, die von den Kohlenstoffatomen des Phenylring erzeugt werden, als auch die der BO₂C₅H₁₀-Einheit detektiert. Das Aminoboran führt im ¹¹B-NMR-Spektrum zu einem Resonanzsignal bei $\delta = 20.7$ ppm. Dieser Wert liegt in etwa in dem Bereich für Aminoboronsäureester der Form R¹R²N-B(OR)₂,^[418,430,431] ist allerdings im Vergleich zu dem von PhN(H)Bpin ($\delta = 24.1$ ppm)^[429] in Analogie zu anderen Neopentylglycolestern von Borverbindungen in Richtung Hochfeld verschoben.

Durch Lagerung einer Reaktionslösung in Me₆Si₂ bei Raumtemperatur wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle erhalten. Die Molekülstruktur von PhN(H)BO₂C₅H₁₀ im Festkörper ist in Abb. 93 dargestellt und ist vergleichbar mit der von PhN(H)Bpin^[429]. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das Aminoboran-Derivat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Das Boratom ist in einer annähernd trigonal-planaren Koordinationsgeometrie von dem Stickstoffatom N1 sowie den beiden Sauerstoffatomen O1 und O2 umgeben, wobei die N1-B1-O1/2-

Winkel zu $116.1(2)$ bzw. $120.8(2)^\circ$ ermittelt werden. Der B1-N1-C4-Winkel beträgt $130.4(2)^\circ$. Die Ebene der Borylgruppe, die durch die Atome B1, O1 und O2 aufgespannt wird, und die B1-N1-C4-Ebene sind in etwa koplanar (dihedraler Winkel von $3.407(3)^\circ$), so dass gleichzeitig p_π - p_π -Wechselwirkungen zwischen dem Boratom und den Sauerstoffatomen sowie dem Stickstoffatom möglich sind. Der N1-B1-Abstand wird zu $1.423(4)$ Å bestimmt und ist unwesentlich länger als bei PhN(H)Bpin ($1.406(4)$ Å)^[429], $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{N(H)Bpin}$ ($1.412(2)$ Å)^[83] oder anderen Aminoboranen (Durchschnittswert: 1.404 Å)^[432]. Das N-gebundene Wasserstoffatom H1 konnte gefunden und isotrop verfeinert werden, so dass sich ein N1-H1-Abstand von $0.88(3)$ Å angeben lässt, welcher in guter Übereinstimmung mit denen in $\text{HN(BPh}_2\text{)}$ ($0.851(17)$ Å)^[433] und $\text{B}\{\text{N(H)BMes}_2\}_3$ ($0.883(43)$ Å)^[433] ist. Die Sauerstoff-Bor-Abstände liegen mit $1.378(3)$ und $1.367(3)$ Å im charakteristischen Bereich für Boronsäureester. Im Vergleich zu denen in $^p\text{TolBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ ($1.359(2)$ und $1.356(2)$ Å)^[102] sind die Bindungen in $\text{PhN(H)BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ geringfügig länger, was möglicherweise mit dem kompetitiven Verhalten von Stickstoff und Sauerstoff bezüglich einer p_π - p_π -Wechselwirkung in Verbindung steht.

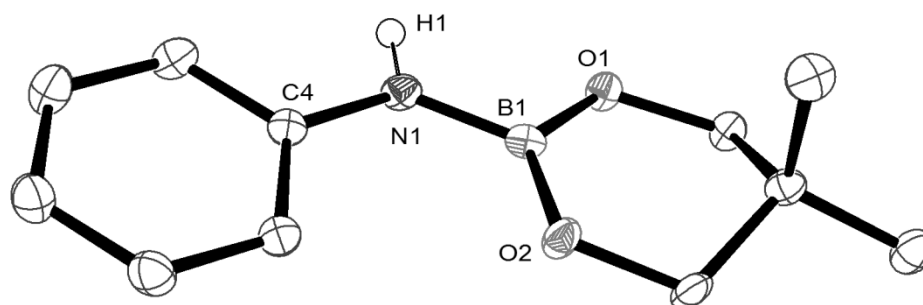


Abb. 93: Molekülstruktur von $\text{PhN(H)BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome mit Ausnahme des N-gebundenen Wasserstoffatoms verzichtet.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $\text{PhN(H)(BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})$

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
C4-N1	1.412(3)	O1-B1-O2	123.2(2)
B1-O1	1.378(3)	O1-B1-N1	116.1(2)
B1-O2	1.367(3)	O2-B1-N1	120.8(2)
B1-N1	1.423(4)	C4-N1-B1	130.4(2)
N1-H1	0.88(3)	C4-N1-H1	114(2)
		B1-N1-H1	115(2)

Aus mechanistischer Sicht sind zwei Reaktionswege für die Aktivierung von Anilin an den Boryl-Komplexen $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) denkbar. Entweder führt eine oxidative Addition der N–H-Bindung zu einem Rhodium(III)-Amidoborylhydrido-Komplex, der unter reduktiver Eliminierung das Aminoboran $\text{PhN}(\text{H})\text{B}(\text{OR})_2$ freisetzt, wobei der Hydrido-Komplex **40** gebildet wird, oder es findet ein konzertierter Mechanismus statt. Dieser könnte einen viergliedrigen Rh-B-N-H-Übergangszustand (Abb. 94) beinhalten und beispielsweise durch eine Koordination desamins am dem Lewis-aciden Boratom initiiert sein.

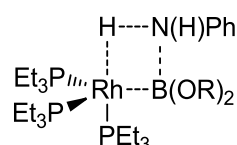


Abb. 94: Möglicher Übergangszustand bei der N–H-Borylierung von Anilin mit $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**, $(\text{OR})_2 = \text{pin}$) oder (**53**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$).

Aufbauend auf den stöchiometrischen Reaktionen wurde die Möglichkeit einer katalytischen Darstellung von $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ mittels einer N–H-Borylierungsreaktion untersucht. Dazu wurde ein 1 : 1-Gemisch an Anilin und B_2pin_2 in Gegenwart von 10 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) umgesetzt (Abb. 95). Die Reaktion wird in Me_6Si_2 bei Raumtemperatur durchgeführt.



Abb. 95: Katalytische Darstellung des Aminoborans $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ durch N–H-Borylierung unter Verwendung von 2.5 mol% **33** als Katalysator.

Nach 20 Stunden kann $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ in einer Ausbeute von 84 % isoliert werden. Dies entspricht hinsichtlich der N–H-Borylierungsschritte einer TON von 8. Bei Verringerung der Katalysatormenge von **33** auf 2.5 mol% kann unter analogen Reaktionsbedingungen bei einer isolierten Ausbeuten von 42 % eine Erhöhung der TON auf 17 erreicht werden. Somit ist erstmals eine katalytische Darstellung von $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ ausgehend von Anilin und B_2pin_2 möglich.

2.3.2 N–H-Aktivierung von Pyrrol

2.3.2.1 Kenntnisstand zu N–H-Aktivierungsreaktionen von Pyrrol im Kontext von Borylierungsreaktionen

Die Iridium-katalysierte Umsetzung von Pyrrol oder annelierten Pyrrol-Derivaten mit B_2pin_2 oder HBpin führt in der Regel zu einer C–H-Aktivierungsreaktion.^[203,205,206,375,376,434,435] Pyrrol reagiert nicht spontan mit HBpin unter N–B-Bindungsbildung. Smith III. *et al.* berichteten, dass lediglich kinetische Gründe eine Rolle spielen können. Ihre Berechnungen ergaben, dass eine N–H- gegenüber einer C–H-Borylierungsreaktion thermodynamisch um 10-12 kcal/mol bevorzugt ist.^[379] Dank der Zugabe von NEt_3 als Base, dessen Koordination am Boratom des Borans HBpin zu einem erhöhten hydridischen Charakters des Wasserstoffatoms führt, gelang es den Autoren, eine Borylierung der N–H-Bindung von Indol zu erzielen. Die entstehende N–B-Bindung wird jedoch bei einer Aufarbeitung mit protischen Lösungsmitteln gespalten, weshalb die Bpin-Einheit als Schutzgruppe – oder aber als "spurlose" dirigierende Gruppe^[379] – für N–H-Bindungen dienen kann. Im Falle von Pyrrol wurde auf Grund dessen, dass bei der im Anschluss an die Umsetzung mit einem HBpin- NEt_3 -Gemisch folgenden Iridium-katalysierten C–H-Borylierungsreaktion die Funktionalisierung in 3-Position stattfindet (Abb. 96), die intermediäre Bildung von *N*-boryliertem Pyrrol postuliert. Eine Charakterisierung oder Isolierung des postulierten Intermediats erfolgte allerdings nicht.^[379]

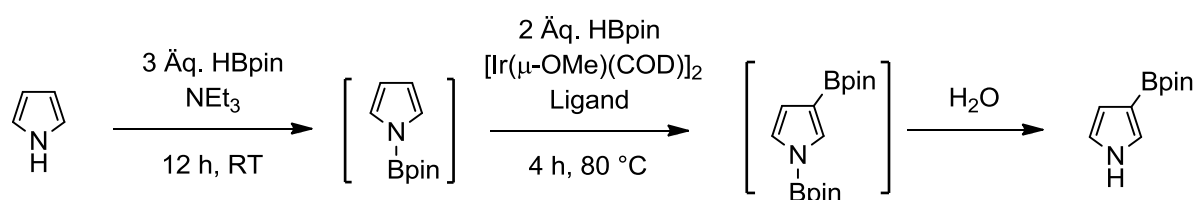


Abb. 96: Postulierte Intermediate bei der Iridium-katalysierten C–H-Borylierung von Pyrrol, bei der *N*-gebundene Bpin-Einheit als "spurlose" dirigierende Gruppe fungieren.^[379]

Die Fähigkeit des Komplexes $[Rh(Bpin)(PEt_3)_3]$ (**33**), die N–H-Bindung des primärenamins Anilin zu aktivieren, die im Gegensatz zu der allgemein beobachteten Bevorzugung der C–H- gegenüber der N–H-Aktivierung bei Iridium-katalysierten Borylierungsreaktionen von Pyrrol steht, stellt die Motivation für eine erfolgsversprechende Umsetzung von **33** mit dem sekundären Amin Pyrrol dar.

2.3.2.2 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Pyrrol

Die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit äquimolaren Mengen Pyrrol in Me_6Si_2 liefert innerhalb von zwei Tagen bei Raumtemperatur unter N–H-Bindungsspaltung die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und *N*-Bpin- C_4NH_4 (Abb. 97). Laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie

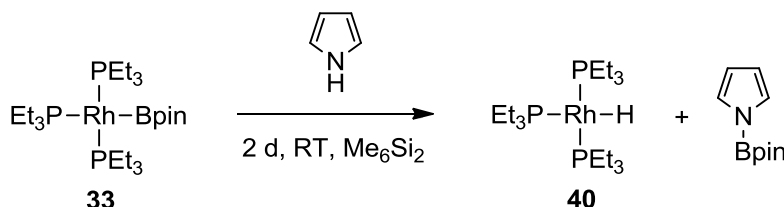


Abb. 97: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** Pyrrol unter Bildung des Aminoborans *N*-Bpin- C_4NH_4 durch N–H-Bindungsaktivierung.

entsteht **40** quantitativ. Das am Stickstoffatom funktionalisierte Pyrrol-Derivat wurde anhand seiner NMR-spektroskopischen Daten und einer GC-MS-Messung identifiziert. Im ^1H -NMR-Spektrum erzeugt *N*-Bpin- C_4NH_4 im aromatischen Bereich zwei Signale bei $\delta = 7.29$ und 6.36 ppm, die im Vergleich zu Pyrrol leicht in Richtung Tieffeld verschoben sind, sowie ein Resonanzsignal bei $\delta = 1.00$ ppm, das den Wasserstoffatomen der Pinacolatogruppe zugeordnet werden kann, im Integralverhältnis von 2 : 2 : 12. Die NBpin-Einheit führt im ^{11}B -NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta = 24.2$ ppm, welches im typischen Bereich für Aminoboronsäureester liegt.^[418,430] Für das entsprechende *N*-borylierte Indol-Derivat wird in der Literatur ein vergleichbare chemische Verschiebung von $\delta = 24$ ppm angegeben.^[379]

Basierend auf der stöchiometrischen Reaktion wurde untersucht, inwiefern *N*-Bpin- C_4NH_4 auf katalytischem Wege mittels einer N–H-Borylierung in Gegenwart von **33** zugänglich ist. Dazu wurde ein zweifacher Überschuss an Pyrrol mit einem halben Äquivalent B_2pin_2 und 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in Cyclohexan für einen Tag auf 50°C erwärmt (Abb. 98). Laut ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen gelingt auf diesem Syntheseweg die Darstellung von *N*-Bpin- C_4NH_4 als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 87 %. Dies

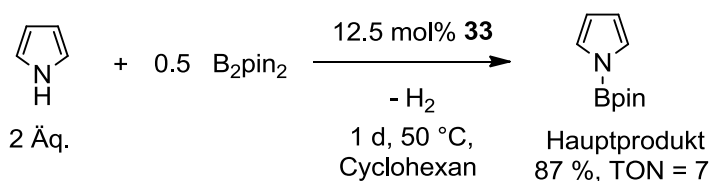


Abb. 98: Katalytische Darstellung des Aminoborans *N*-Bpin- C_4NH_4 als Hauptprodukt durch N–H-Borylierung unter Verwendung von 12.5 mol% **33** als Katalysator.

entspricht bezüglich der N-H-Borylierungsschritte einer TON von 7. Weiterhin wurde mittels eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten^[338] und einer GC-MS-Messung die Bildung von 2-Bpin-C₄NH₄ zu 13 % nachgewiesen.

2.3.3 Fazit zu den N-H-Aktivierungen von Aminen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) bemerkenswerterweise in der Lage ist, N-H-Bindungen zu aktivieren und diese zu borylieren.^[83] Exemplarisch wurde dies ebenfalls für den Komplex [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) demonstriert. Die Aktivierungen gelangen an dem Beispiel des primären Amins Anilin und des sekundären Amins Pyrrol. Hervorzuheben ist, dass es hierbei ausschließlich zu N-H-Bindungsspaltungen kommt und somit die N-H- gegenüber der C-H-Bindungsaktivierung eindeutig bevorzugt ist. Die stöchiometrischen Umsetzungen führen zu der selektiven Bildung des Hydrido-Komplexes **40** sowie der organischen Produkte PhN(H)B(OR)₂ ((OR)₂ = pin, O₂C₅H₁₀) bzw. *N*-Bpin-C₄NH₄. Das letztgenannte Aminoboran konnte erstmals charakterisiert und der Aminoboronsäureester PhN(H)BO₂C₅H₁₀ erstmals synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Der Komplex **33** zeichnet sich außerdem als effizienter Katalysator für N-H-Borylierungsreaktionen unter relativ milden Bedingungen aus. Dadurch sind die Verbindungen PhN(H)Bpin und *N*-Bpin-C₄NH₄ auf katalytischem Wege als Hauptprodukte zugänglich. Die Aktivierung der N-H- gegenüber der C-H-Bindung ist bei der katalytischen Durchführung ebenfalls – und im besonderen Maße bei der Reaktion mit Anilin – favorisiert. Der hier gezeigte katalytische Darstellungsweg für die Aminoborane ausgehend von den entsprechenden Aminen und Diboran ist präzedenslos. Es sei darauf hingewiesen, dass die Iridium-katalysierte Umsetzung von Anilin mit drei Äquivalenten HBpin – statt B₂pin₂ – nach Zugabe von MeOH lediglich ein Gemisch aus in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung borylierten Anilin-Derivaten im Verhältnis von 2.3 : 1.5 : 1 liefert.^[379]

Beachtung verdient weiterhin, dass mit der N-H-Borylierung von Pyrrol zweifelsfrei demonstriert werden konnte, dass der Boryl-Komplex **33** ebenfalls erfolgreich für eine Funktionalisierung von sekundären Aminen eingesetzt werden kann. Da in vorhergehenden Arbeiten kein weiterer N-H-Borylierungsschritt nach der Bildung der sekundären Aminen NH(Bpin)₂ oder PhN(H)Bpin eintrat, galt dies als anzustrebendes Ziel.

2.4 INSERTIONSREAKTIONEN

Für die metallkatalysierte Diborierung von Alkenen und Alkinen mit Diboranen sind einige Beispiele in der Literatur bekannt.^[436] Dabei finden häufig Komplexe der Metalle Rhodium (für Alkene)^[186,187,437,438] und Platin (für Alkene und Alkine) als Katalysatoren Verwendung. Dahingegen sind Beispiele für die 1,2-Diborierungsreaktion von Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung aufweisen, sehr selten, obgleich solche Umsetzungen einen direkten Syntheseweg zur Darstellung einer Vielzahl an α -funktionalisierten Alkylboronsäureester darstellen könnten.^[439] Letztere sind wertvolle Synthesebausteine^[440,441] und einigen α -funktionalisierten Boronsäure-Derivaten konnte ferner eine Bioaktivität nachgewiesen werden.^[441,442] Die Umsetzung von organischen Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung besitzen, mit Diboranen ist allerdings häufig unselektiv und liefert ein Produktgemisch. Die Entwicklung einer selektiven Reaktionsführung gilt daher immer noch als eine Herausforderung in der homogenen Katalyse.^[439]

Die Insertion einer ungesättigten Verbindung in die Metall-Bor-Bindung gilt als Schlüsselschritt bei der Diborierungsreaktion von C=X-Bindungen (X = Heteroatom, z. B. C, O, N, S). Wie bereits in dem Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen" dargelegt wurde, konnte der Teilschritt der katalytischen Diborierungsreaktion bereits mit Alkenen und Alkinen exemplarisch an einigen Boryl-Komplexen gezeigt werden. Arbeiten, die sich mit der Insertion von ungesättigten Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung in die Metall-Bor-Bindung beschäftigen, sind rar. Ergebnisse solcher Untersuchungen wären nicht nur bezüglich der potentiellen Entwicklung und Optimierung eines katalytischen Diborierungsprozesses von Interesse, sondern sind zunächst einmal im Kontext der Grundlagenforschung von Bedeutung. Dabei soll näher untersucht werden, ob bei der Insertion die Bildung einer M-C-X-B- oder einer M-X-C-B-Einheit bevorzugt ist, und welche Folgereaktion bzw. Nebenreaktionen eintreten können. Attraktive Ausgangsverbindung für diese Untersuchungen stellen die hier dargestellten, hoch reaktiven und trotzdem handelbaren Rhodium(I)-Boryl-Komplexe dar.

2.4.1 Aktivierung von C=O-Bindungen

2.4.1.1 Kenntnisstand zur Diborierung von C=O-Bindungen

Sadighi *et al.* gelang im Jahre 2006 die Kupfer-katalysierte Diborierungsreaktion von Aldehyden, mittels derer Produkte der Form RC(H)(OBpin)Bpin ($\text{R} = \text{Aryl}$ oder Alkyl ; s. Kapitel "1.1.4 Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen") zugänglich sind.^[110] In einer stöchiometrischen Reaktion konnte gezeigt werden, dass der Kupfer(I)-Boryl-Komplex $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{Bpin})]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden}$) mit Mesitylaldehyd unter Insertion der Carbonylgruppe in die Kupfer-Bor-Bindung und Bildung einer Kupfer-Kohlenstoff-Bindung den Komplex $[(\text{IPr})\text{Cu}\{\text{CH}(\text{Mes})(\text{OBpin})\}]$ liefert (Abb. 11, Abb. 99). Für eine Bildung des alternativen Regioisomers, das eine Kupfer-Sauerstoff- und eine Kohlenstoff-Bor-Bindung beinhaltet, als Produkt der Insertionsreaktion konnten keinerlei Hinweise gefunden werden. Die Versuche, ebendieses Regioisomer gezielt durch die Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit dem Kupfer(I)-Methyl-Komplex darzustellen und zu isolieren, misslangen und führten abermals zu dem oben genannten Insertionsprodukt $[(\text{IPr})\text{Cu}\{\text{CH}(\text{Mes})(\text{OBpin})\}]$ (Abb. 99). Diese experimentellen Ergebnisse sowie DFT-Rechnungen^[111] deuten darauf hin, dass sowohl bei der Umsetzung des Aldehyds, als auch bei der des Alkohols zunächst die Bildung eines Alkoholato-Komplexes und anschließend eine [1,2]-Umlagerung erfolgt. Die katalytische Diborierung der Aldehyde ist sowohl unter Verwendung des Boryl-Komplexes $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{Bpin})]$ als Katalysator, als auch mit $[(\text{IPr})\text{Cu}\{\text{CH}(\text{Mes})(\text{OBpin})\}]$ oder mit dem Präkatalysator $[(\text{ICy})\text{Cu}(\text{O}^t\text{Bu})]$ ($\text{ICy} = 1,3\text{-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}$) möglich. Die katalytische Aktivität dieses $\{(\text{ICy})\text{Cu}\}$ -Systems konnte kurze Zeit später auch in der Diborierungsreaktion von Ketonen mit B_2pin_2

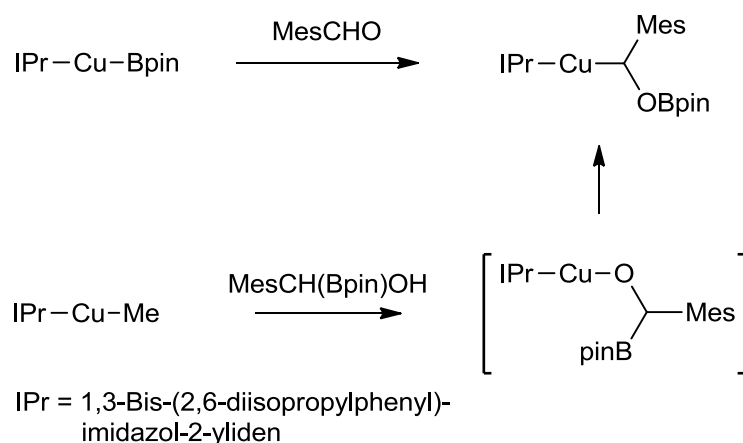


Abb. 99: Reaktion des Kupfer(I)-Boryl-Komplexes $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{Bpin})]$ mit einem Aldehyd- und einem Alkohol-Derivat unter Bildung der gleichen Verbindung.^[110]

demonstriert werden.^[113] Außerdem gelang die Kupfer-katalysierte 1,2-Addition von pinBSiMe₂Ph an Aldehyden, deren erster Reaktionsschritt die Insertion des Aldehyds in eine Kupfer-Silizium-Bindung ist und für die abermals die intermediäre Bildung einer Cu-O-C-Si-Einheit mit anschließender [1,2]-Brook-Umlagerung postuliert wird.^[443]

Obwohl bisher keine Rhodium-katalysierten Diborierungsreaktionen von Ketonen oder Aldehyden bekannt sind, motivieren zweierlei Beobachtungen, die Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Substraten mit einer C=O-Bindung zu untersuchen: Zum einen berichteten Baker, Westcott *et al.* von der Diborierung von Thiocampher mit B₂cat*₂ in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators [Rh(Cl)(PPh₃)₃]^[439,444] und zum anderen wurden Insertionsreaktionen von Ketonen in Rhodium-Kohlenstoff-Bindungen beschrieben.^[314]

2.4.1.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Ketonen

Die Zugabe von einem halben Äquivalent Acetophenon zu dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) in Me₆Si₂ resultiert innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur in der Bildung eines 1 : 1-Gemisches aus dem Hydrido-Komplexes **40** und dem Borato-Komplex [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**)^[445] (Abb. 100). Außerdem wurde der Vinylboronsäureester (*E*)-PhCH=CHBpin mittels ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie identifiziert. Eine GC-MS-Messung weist zusätzlich auf Spuren von PhCH=C(Bpin)₂ hin.

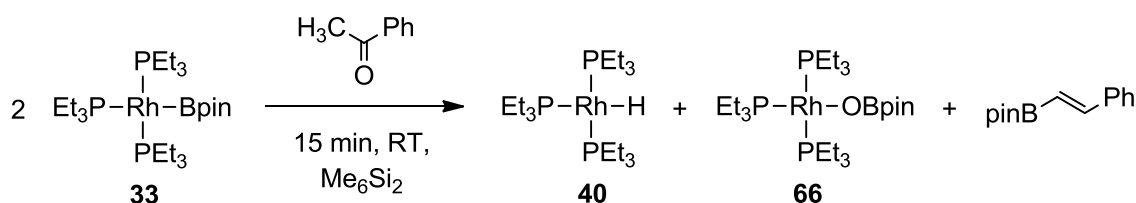


Abb. 100: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit 0.5 Äquivalenten Acetophenon.

Die Komplexe [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) wurden anhand eines Vergleichs der ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturdaten identifiziert. Die Darstellung von [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) in reiner Form gelang bereits im eigenen Arbeitskreis durch die Umsetzung des Boryl-Komplexes **33** mit N₂O.^[83] Eine auf diesem Wege, zu Vergleichszwecken durchgeführte Reaktion liefert **66**, welches zusätzlich mittels einer Elementaranalyse und einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde. Durch Lagerung einer Lösung von [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) in *n*-Hexan bei -30 °C konnten

für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Einkristalle erhalten werden. Der Komplex **66** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. In Abb. 101 ist dessen Molekülstruktur im Festkörper dargestellt und die Tabelle 9 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Das Rhodiumatom ist in einer stark verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von dem Sauerstoffatom des Boratoliganden und den drei Phosphoratomen der Phosphanliganden umgeben (Winkelsumme: 361.07°). Die Atome der jeweils *trans*-zueinander stehenden Liganden schließen mit dem Rhodiumatom einen Winkel von $174.53(6)^\circ$ bzw. $157.47(3)^\circ$ ein, wobei der O1-Rh1-P2-Winkel wesentlich größer als der

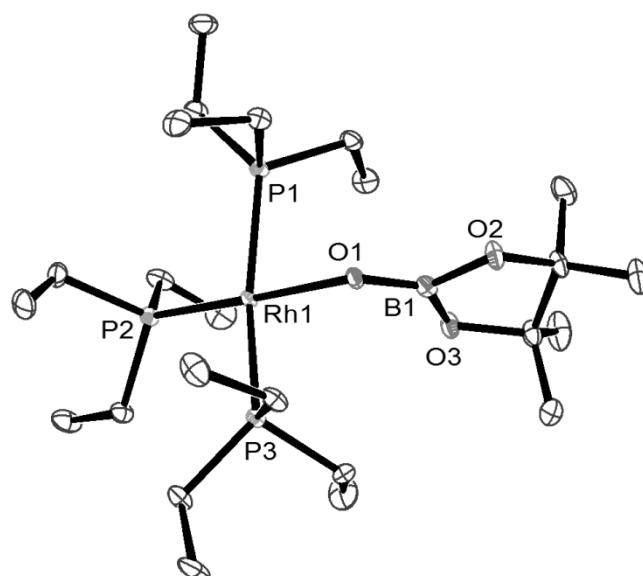


Abb. 101: Molekülstruktur von $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**66**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**66**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-O1	2.109(2)	O1-Rh1-P2	174.53(6)
Rh1-P1	2.3141(8)	O1-Rh1-P3	81.82(6)
Rh1-P2	2.1968(8)	P2-Rh1-P3	101.69(3)
Rh1-P3	2.3095(7)	O1-Rh1-P1	80.52(6)
O1-B1	1.304(4)	P1-Rh1-P2	97.04(3)
O2-B1	1.416(4)	P1-Rh1-P3	157.47(3)
O3-B1	1.411(4)	B1-O1-Rh1	131.0(2)
		O1-B1-O3	127.8(3)
		O1-B1-O2	123.2(3)
		O2-B1-O3	109.0(3)

P3-Rh1-P1-Winkel ist. Ein ähnliches Bild findet sich bei den Komplexen $[\text{Rh}(\text{O}^i\text{Pr})(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (**38**)^[83] und $[\text{Rh}\{\text{OB}(\text{OH})^p\text{Tol}\}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ ^[313]. Sämtliche Rhodium-Phosphor-Abstände in **66** (2.1968(8), 2.3095(7) und 2.3141(8) Å) und der Rhodium-Sauerstoff-Abstand von 2.109(2) Å liegen in derselben Größenordnung wie die in **38** (Rh-O: 2.0996(14) Å)^[83], $[\text{Rh}\{\text{OB}(\text{OH})^p\text{Tol}\}(\text{P}^t\text{Bu})_3]$ (Rh-O: 2.1023(16) Å)^[313] und *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{H})(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (Rh-O: 2.071(5) Å)^[321]. Für den Bor-Sauerstoff-Abstand B1-O1 ergibt sich mit 1.304(4) Å ein Wert, der mit den Bindungslängen in den Borato-Komplexen $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{H})(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu})_2]$ (1.309(11) Å)^[321] und $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{OBpin})]$ (1.306(3) Å)^[42] vergleichbar ist. Die Abstände des Boratoms zu den Sauerstoffatomen der Pinacolato-Einheit (1.416(4) und 1.411(4) Å in **66**) sind im Vergleich zu denen in HOBpin (1.379(3) und 1.383(4) Å)^[446] unwesentlich aufgeweitet. Das Sauerstoffatom O1 bildet mit den Atomen Rh1 und B1 einen Winkel von 131.0(2)° (Vgl.: $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{H})(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CN}^i\text{Bu})(\text{P}^t\text{Bu})_2]$: 126.7(5)°^[321], $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{OBpin})]$: 133.61(16)°^[42]).

Aus mechanistischer Sicht scheint bei der Umsetzung von **33** mit Acetophenon die Insertion des Acetophenons in die Rhodium-Bor-Bindung unter Generierung einer Sauerstoff-Bor-

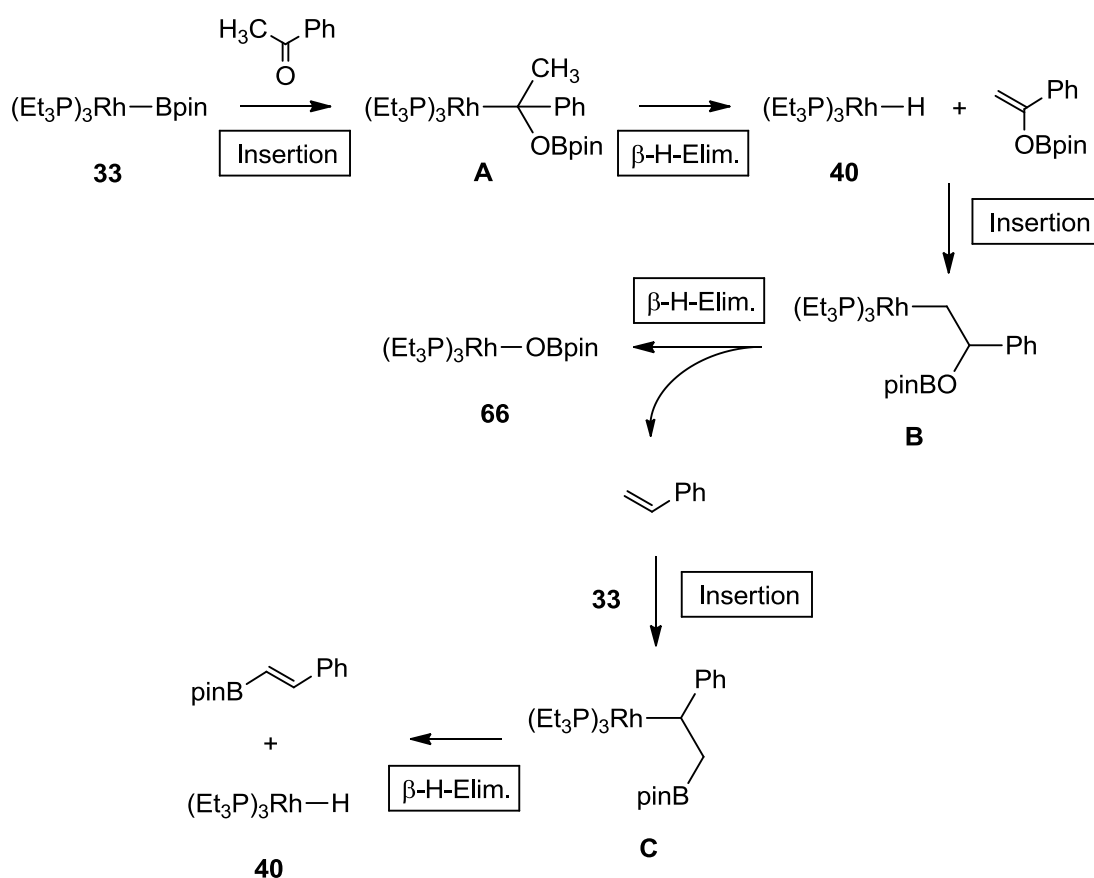


Abb. 102: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **40**, **66** und (*E*)- $\text{PhCH}=\text{CHBpin}$ ausgehend von dem Boryl-Komplex **33** und Acetophenon.

Bindung und Bildung der Spezies **A** plausibel (Abb. 102). Ein anschließender β -H-Eliminierungsreaktionsschritt würde zu der Bildung des Hydrido-Komplexes **40** und $\text{PhC}(\text{OBpin})=\text{CH}_2$ führen. Letzteres insertiert vermutlich erneut in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung von **40**, wodurch die Spezies **B** gebildet wird. Möglicherweise findet daraufhin eine Wanderung der OBpin-Einheit zu dem Rhodiumzentralatom statt, die in der Bildung des Borato-Komplexes **66** und der Freisetzung von Styrol resultiert. Das Alken könnte mit einem weiteren Molekül **33** zu Spezies **C** reagieren und in einer dehydrogenativen Borylierungsreaktion das beobachteten Produkt (*E*)- $\text{PhCH}=\text{CHBpin}$ bilden.^[174,447,448]

Um diesen hypothetischen Reaktionsvorschlag abzusichern und die intermediäre Bildung von Styrol zu bestätigen, wurde der Boryl-Komplex **33** mit äquimolaren Mengen an Styrol in Me_6Si_2 umgesetzt. Die Reaktion liefert innerhalb weniger Minuten selektiv den Hydrido-Komplex **40** und den Vinylboronsäureester (*E*)- $(\text{Ph})\text{CH}=\text{CHBpin}$ (Abb. 103). Außerdem kann gezeigt werden, dass bei der Verwendung von einem halben Äquivalent Styrol nach einer Stunde bei Raumtemperatur neben der Bildung von **40** das diborylierte Styrol-Derivat $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Bpin})_2$ als Produkt hervorgeht, welches ebenfalls bei der Umsetzung von **33** mit Acetophenon in Spuren nachgewiesen werden konnte. $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Bpin})_2$ wurde mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer GC-MS-Messung identifiziert.

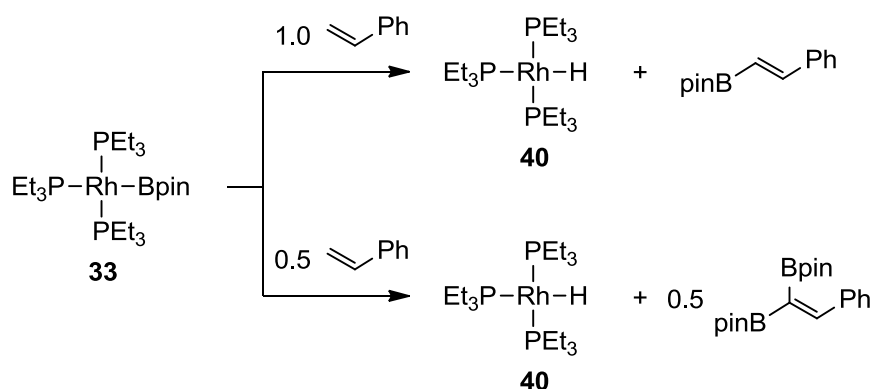


Abb. 103: Reaktion des Boryl-Komplexes **33** mit Styrol unter dehydrogenativer Borylierung.

Offensichtlich insertiert Acetophenon in die Metall-Bor-Bindung, jedoch induziert die Anwesenheit von am C_α -gebundenen Wasserstoffatomen weitere Reaktionsschritte. Zur Vermeidung der β -H-Eliminierungsreaktion wurde α,α,α -Trifluoracetophenon als Substrat gewählt. Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen an α,α,α -Trifluoracetophenon bei Raumtemperatur instantan unter Freisetzung von PEt_3 zu dem

Rhodium(I)- η^3 -Benzyl-Komplex $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**). Die C=O-Einheit des Ketons ist somit in die Rhodium-Bor-Bindung inseriert (Abb. 104).

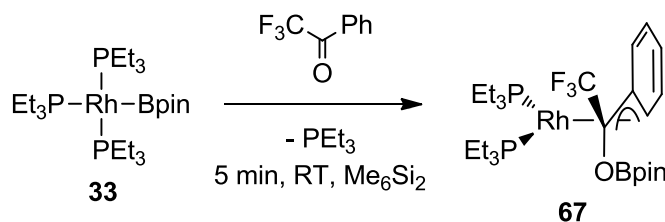


Abb. 104: Darstellung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und α,α,α -Trifluoracetophenon.

Die Charakterisierung des η^3 -Benzyl-Komplexes erfolgte mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{19}F - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 640$ auf, der sich dem Molekülion $[\text{M}]^+$ von **67** zuordnen lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **67** weist auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden zwei Resonanzsignale bei $\delta = 28.1$ und 21.8 ppm in der Form eines Dubletts von Dubletts und eines Dubletts von Dubletts von Quartetts im Integralverhältnis von 1 : 1 auf. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten liegt mit $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz im typischen Bereich für *cis*-ständige Phosphanliganden und die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten sind mit $J_{\text{Rh,P}} = 257$ und 160 Hz groß, was das Vorliegen eines Rhodium-Komplexes in der Oxidationsstufe +I bestätigt.^[314,449,450] Das Resonanzsignal bei $\delta = 28.1$ ppm mit der größeren Kopplungskonstante lässt sich laut Berechnungen von Bleeke, Burch *et al.*, die auf dem Hückel-Molekülorbital-Modell basieren,^[260,451] dem Phosphoratom zuordnen, das in einer *trans*-Orientierung dem Ringsystem gegenübersteht, während das Phosphoratom des Resonanzsignals bei $\delta = 21.8$ ppm, das eine zusätzliche Kopplung von $J_{\text{F,P}} = 8$ Hz zu den Fluoratomen aufweist, *trans*-ständig zu dem Kohlenstoffatom der η^3 -benzylischen Einheit ist, das die Trifluormethylgruppe trägt. Letztere führt im ^{19}F -NMR-Spektrum von **67** zu einem Dublettsignal bei $\delta = -57.4$ ppm mit derselben Phosphor-Fluor-Kopplungskonstante. Das Boratom der OBpin-Einheit erzeugt im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 22.5$ ppm. Solch eine chemische Verschiebung²⁶ ist typisch für Borsäurepinacolester.^[321,452–454] Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die aromatischen Wasserstoffatome – auf Grund zweier sich überlagernder Signale – vier zumeist breite Resonanzsignale bei $\delta =$

²⁶ Eine grobe Abschätzung der chemischen Umgebung des Boratoms ist insbesondere hinsichtlich der Anzahl der koordinierenden Sauerstoffatome anhand der chemischen Verschiebung im ^{11}B -NMR-Spektrum möglich. Während Borationen der Form $[\text{B}(\text{OR})_4]^-$ eine Resonanz bei ca. 0 ppm verursachen, werden bei Borsäure-Derivaten der Form $\text{B}(\text{OR})_3$ chemische Verschiebungen von ca. 20 ppm und bei Borsäure-Derivate der Form $\text{XB}(\text{OR})_2$ (X = Halogen, Alkyl, Aryl) von ca. 30 ppm beobachtet.^[342,555,556]

7.62, 7.24, 7.10 und 6.34 ppm im Integralverhältnis von 1+1 : 1 : 1 : 1, was im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten des Komplexes $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[260] bei niedriger Messtemperatur steht. Die Breite der Signale kann darauf hindeuten, dass keine starre η^3 -Koordination vorliegt. Das dynamische Verhalten der Verbindung $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ bezüglich der Wasserstoffatome des Ringsystems sowie der Phosphane wurde von Werner *et al.* ausführlich beschrieben.^[260] Ihre temperaturabhängigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen auf einen antarafacialen Umlagerungs- sowie einen suprafaciale [1,5]-Umlagerungsprozess hin.

Die Stabilität des Komplexes **67** in Lösung ist sehr gering, so dass laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Zersetzung bereits nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur einsetzt. In Gegenwart von PEt_3 kann eine erhöhte Stabilität von einem Tag beobachtet werden.

Der Komplex $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) konnte zusätzlich durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Geeignete violette Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **67** in Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Der η^3 -Benzyl-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 105 dargestellt und ausgewählte Bindungslängen sowie -winkel sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die Struktur weist eine annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf, wobei die Atome P1, P2, C1 und C11 die Koordinationspolyederecken

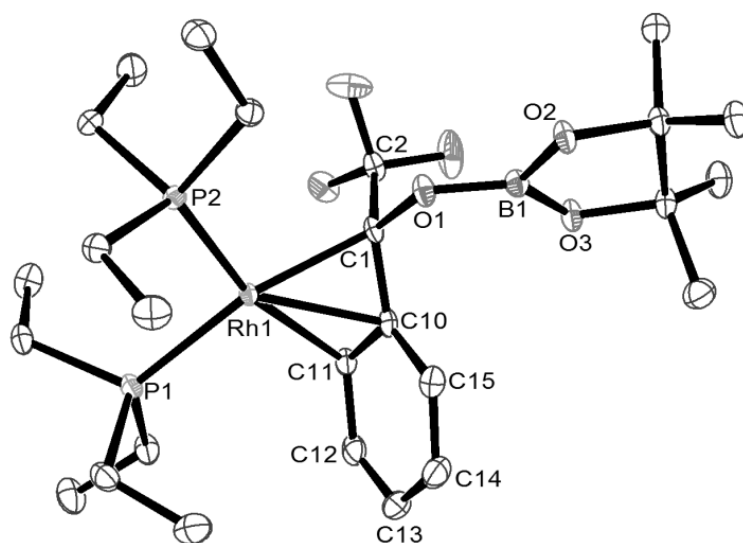


Abb. 105: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C1	2.1248(14)	C1-Rh1-P2	99.37(4)
Rh1-C10	2.1929(14)	C1-Rh1-P1	164.60(4)
Rh1-C11	2.3833(15)	C10-Rh1-P1	127.20(4)
R1-P1	2.2850(4)	P2-Rh1-P1	95.936(14)
Rh1-P2	2.2274(4)	P2-Rh1-C11	166.06(4)
C1-O1	1.4244(17)	P1-Rh1-C11	97.61(4)
C1-C10	1.454(2)	O1-C1-C10	116.19(13)
C1-C2	1.504(2)	O1-C1-C2	107.33(12)
B1-O1	1.359(2)	C10-C1-C2	121.37(13)
C10-C11	1.422(2)	C10-C1-Rh1	72.86(8)
C10-C15	1.430(2)	C11-C10-C15	117.03(14)
C11-C12	1.415(2)	C11-C10-C1	120.51(14)
C12-C13	1.363(3)	C15-C10-C1	121.34(13)
C13-C14	1.408(3)	C10-C11-Rh	164.73(8)
C14-C15	1.368(2)		

besetzen. Der Abstand des Rhodiumzentralatoms zu der Ebene, die durch diese vier Atome aufgespannt wird, beträgt lediglich 0.04 Å. Zu dieser Ebene steht die Ebene, die durch die Benzyl-Einheit definiert ist, in etwa senkrecht (dihedraler Winkel: 80.6°, zum Vergleich: $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: 75.4(3)°^[260]). Die Rhodium-Kohlenstoff-Abstände liegen bei 2.1248(14) Å (Rh1-C1), 2.1929(14) Å (Rh1-C10) sowie 2.3833(15) Å (Rh1-C11) und sind somit vergleichbar mit denen, die für die Komplexe $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (2.125(9), 2.23(1), 2.41(1) Å)^[260] und $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{dipp})]$ (dipp = 1,2-Bis(di-*iso*-propylphosphino)propan; 2.141(4), 2.197(3), 2.362(3) Å)^[455] ermittelt wurden. Dass die Koordination des benzyllischen Systems am Rhodiumatom zu einer Aufhebung der Delokalisierung im aromatischen Ring führt, lässt sich anhand der kurzen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände C12-C13 von 1.363(3) Å und C14-C15 von 1.368(2) Å verdeutlichen. Die anderen C–C-Abstände des Ringsystems variieren zwischen 1.408(3) und 1.430(2) Å.

Der Komplex $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) reagiert in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid unter 1,1-Insertion eines CO-Moleküls in die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung sowie unter Koordination eines weiteren CO-Moleküls an das Rhodiumatom, was in der Bildung des Komplexes *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**68**) resultiert (Abb. 106). Die Bildung von **68** kann anhand der Farbänderung der Reaktionslösung von rot zu gelb und der Präzipitation eines schwerlöslichen gelben Feststoffs beobachtet werden. Ausgehend

von **33** und ohne Isolierung von **67** wird **68** in einer Ausbeute von 60 % isoliert. Durch die Verwendung von ^{13}C -markiertem Kohlenstoffmonoxid ist der isotopologe Komplex *trans*- $[\text{Rh}\{^{13}\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}\{^{13}\text{CO}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**68**- ^{13}C) zugänglich.

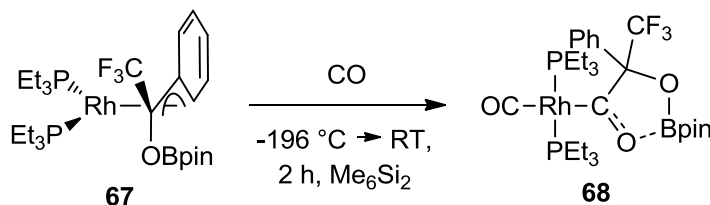


Abb. 106: Darstellung von *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**68**) ausgehend von dem Rhodium(I)- η^3 -Benzyl-Komplex **67** und CO.

Die Reaktivität von **67** gegenüber CO unterscheidet sich in der Hinsicht von der von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, dass die Umsetzung des letztgenannten Komplexes zu der Bildung von $[\text{Rh}(\eta^1\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ führt.^[260] Die ausgehend von **67** beobachtete CO-Insertionsreaktion scheint auf Grund einer intramolekulare B–O-Wechselwirkung zwischen dem Lewis-aciden Boratom des Borsäureesters und dem Sauerstoffatom der C=O-Einheit, die mit der Bildung eines fünfgliedrigen Ringes einhergeht, begünstigt zu sein.

Die Komplexe **68** und **68**- ^{13}C wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Spektrum höherer Ordnung, das einen Dacheffekt aufweist. Dennoch wurde eine Auswertung und eine Bestimmung der Kopplungskonstanten in erster Näherung nach den Regeln für Spektren erster Ordnung durchgeführt. Auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **67** zwei Resonanzsignale bei $\delta = 21.8$ und 19.8 ppm in der Form eines Dubletts von Dubletts bzw. eines Dubletts von Dubletts von Quartetts im Integralverhältnis von 1 : 1 detektiert (Abb. 107a). Die Kopplungskonstanten zwischen den Phosphoratomen der Phosphane, die sich annähernd in einer *trans*-Anordnung gegenüber stehen, wird zu $J_{\text{P,P}} = 210$ Hz bestimmt. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten betragen jeweils $J_{\text{Rh,P}} = 141$ Hz und sind somit zum einen fast identisch mit der, die für den Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ ($J_{\text{Rh,P}} = 140$ Hz)^[456] ermittelt wurde, und bestätigen zum anderen anhand ihres Betrages das Vorliegen eines Rhodium(I)-Komplexes. Die Quartett-Aufspaltung des Signals im tieferen Feld liegt in der Fluor-Phosphor-Kopplung zu den Fluoratomen der CF_3 -Gruppe begründet. Dieselbe Kopplungskonstante von $J_{\text{F,P}} = 4$ Hz findet sich im ^{19}F -NMR-Spektrum bei dem Dublettsignal bei $\delta = -71.8$ ppm, das durch die

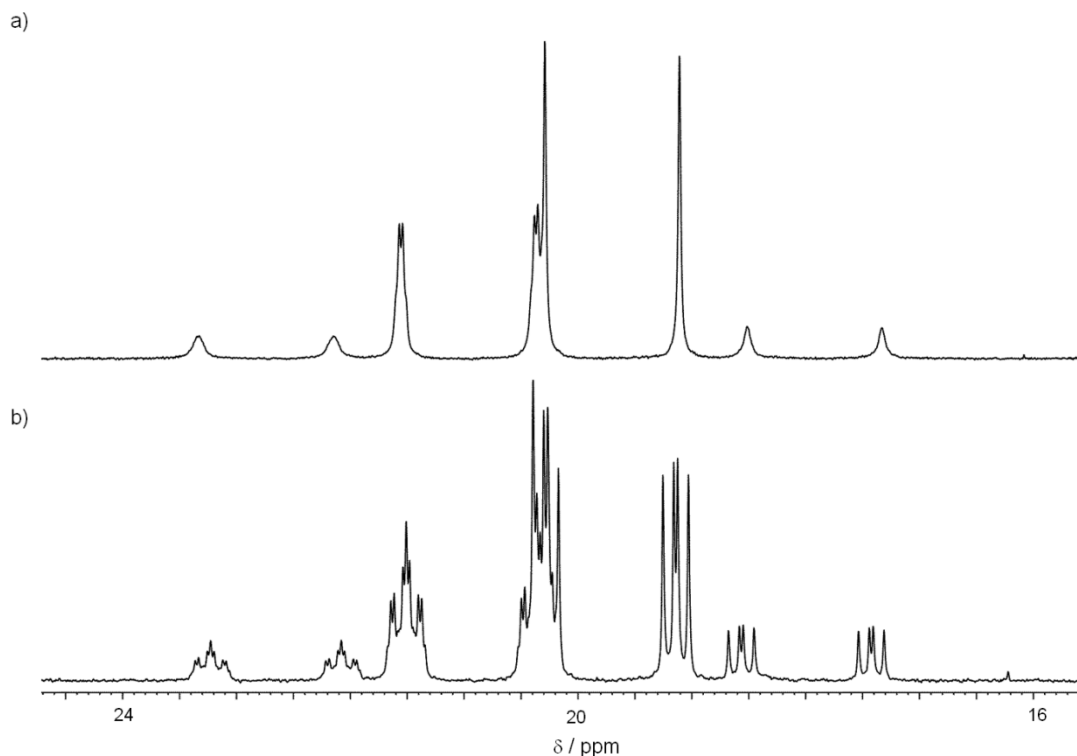


Abb. 107: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von a) *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**68**) und b) *trans*- $[\text{Rh}\{^{13}\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**68- ^{13}C**) in C_6D_6 .

Trifluormethylgruppe erzeugt wird. Im ^{11}B -NMR-Spektrum einer Lösung von **68** wird ein Resonanzsignal bei $\delta = 15.3$ ppm beobachtet, welches im Vergleich zu dem des Eduktkomplexes (**67**, $\delta = 22.5$ ppm) oder zu anderen Pinacolestern der Borsäure in Richtung Hochfeld und im Vergleich zu den Signalen von Borationen wie $[\text{Bpin}_2]^-$ ($\delta = 8$ ppm)^[457] in Richtung Tieffeld verschoben ist.

Die Signale von **68- ^{13}C** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 107b) weisen im Vergleich zu denen von **68** jeweils zwei zusätzliche Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen auf, deren Konstanten für die Kopplung zwischen dem Phosphoratom, das nicht mit der CF_3 -Gruppe koppelt, und dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden $J_{\text{C,P}} = 16$ Hz bzw. dem Kohlenstoffatom der $\text{C}=\text{O}$ -Einheit $J_{\text{C,P}} = 12$ Hz betragen. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **68- ^{13}C** zeigt u. a. ein Signal in der Form eines Dubletts von Dubletts von Triplets bei $\delta = 296.1$ ppm, das das Vorliegen der Acylgruppe bestätigt, und ein weiteres der gleichen Form bei $\delta = 198.7$ ppm, das von dem Carbonylliganden erzeugt wird. Die Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten ergeben sich zu $J_{\text{Rh,C}} = 42$ Hz (Kopplung zu der $\text{C}=\text{O}$ -Einheit) bzw. $J_{\text{Rh,C}} = 52$ Hz (Kopplung zu dem Carbonylliganden).^[122] Die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten können zu $J_{\text{C,P}} = 12$ Hz (Kopplung zu der $\text{C}=\text{O}$ -Einheit) und $J_{\text{C,P}} =$

16 Hz (Kopplung zu dem Carbonylliganden) bestimmt werden und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplungskonstante beträgt $J_{C,C} = 34$ Hz.

Im IR-Spektrum von **68** finden sich Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1952$ und 1478 cm^{-1} . Die erste liegt im typischen Bereich für Banden von Rhodium(I)-Carbonyl-Komplexen.^[122,458] Die zweite Bande, die der C–O-Schwingung der Acyl-Einheit zugeordnet wird, liegt vermutlich auf Grund der Wechselwirkung zu dem Boratom der Bpin-Gruppe bei wesentlich niedrigeren Wellenzahlen als die Absorptionsbande, die für den Rhodiumacyl-Komplex $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}\}(\text{CO})_2(\kappa^2\text{-}(P,P)\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)]$ ($\tilde{\nu} = 1714\text{ cm}^{-1}$)^[262] bestimmt wurde. Im Falle des ^{13}C -markierten Komplexes **68**- ^{13}C verschieben sich die beiden Banden um $\Delta\tilde{\nu} = 46$ und 33 cm^{-1} zu $\tilde{\nu} = 1906$ und 1445 cm^{-1} . Die Differenzen der Wellenzahlen der CO-Schwingungsbanden für die beiden isotopologen Komplexe kann unter Verwendung des stark vereinfachten Modellsystems eines harmonischen Oszillators mit zwei Atomen zu $\Delta\tilde{\nu} = 43$ und 33 cm^{-1} abgeschätzt werden.

Weiterhin konnte die Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**68**) im Festkörper, die in Abb. 108 dargestellt ist, mittels einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Die Tabelle 11 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Geeignete gelbe Einkristalle können bei Raumtemperatur erhalten werden, wenn die Reaktion in einer stark verdünnten Me_6Si_2 -Lösung durchgeführt wird. Der Komplex **68** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Rhodiumatom ist jeweils von dem Carbonylliganden und der Acyl-Einheit, die sich in einer *trans*-Orientierung mit einem C13–Rh1–C14-Winkel von $175.04(15)^\circ$ gegebenüberstehen, sowie zwei Phosphanliganden in einer stark verzerrten quadratisch-planaren Geometrie koordiniert. Die Verzerrung lässt sich anhand des P1–Rh1–P2-Winkels von $154.61(4)^\circ$ darlegen. Der Abstand zwischen dem Rhodiumatom und dem Kohlenstoffatom C13 des Carbonylliganden von $1.878(4)\text{ Å}$ ist vergleichbar mit dem des Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ ($1.8494(16)\text{ Å}$)^[122]. Der Rhodium-Kohlenstoff-Abstand Rh1–C14 ist mit $2.016(4)\text{ Å}$ relativ kurz, liegt jedoch in dem Längenbereich, in dem sich die Abstände von Rhodium(III)-Acyl-Komplexen wie $[\text{Rh}(\text{I})\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ ($2.0018(19)\text{ Å}$)^[122,459] befinden. Die Wechselwirkung zwischen dem Lewis-aciden Borsäureester und dem nukleophilen Sauerstoffatom der C=O-Gruppe wird durch die annähernd tetraedrische Koordinationsgeometrie am Boratom und den kurzen Abstand zwischen dem Boratom und dem Sauerstoffatom von $1.616(4)\text{ Å}$ bestätigt. Im Vergleich dazu werden die Bor-Sauerstoff-Abstände in dem Borsäureester zu $1.423(4)$, $1.427(5)$ und $1.450(5)\text{ Å}$ bestimmt. Diese sind im Vergleich zu denen in dem Ausgangs

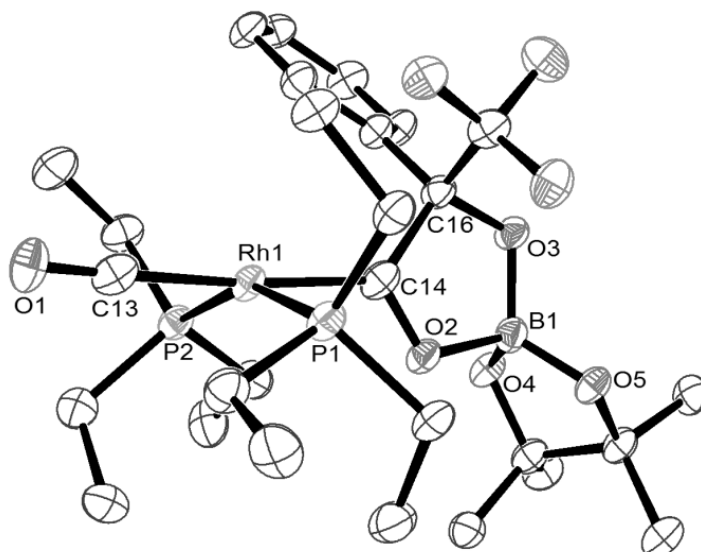


Abb. 108: Molekülstruktur von *trans*-[Rh{C(O)C(CF₃)(Ph)OBpin}(CO)(PEt₃)₂] (**68**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -abstände sowie -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von *trans*-[Rh{C(O)C(CF₃)(Ph)OBpin}(CO)(PEt₃)₂] (**68**)

Bindung/ Abstand	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C13	1.878(4)	C13-Rh1-C14	175.04(15)
Rh1-C14	2.016(4)	C13-Rh1-P1	91.12(11)
Rh1-P1	2.3100(9)	C14-Rh1-P1	91.59(10)
Rh1-P2	2.3333(10)	C13-Rh1-P2	88.62(12)
O1-C13	1.147(5)	C14-Rh1-P2	90.71(11)
O2-C14	1.266(4)	P1-Rh1-P2	154.61(4)
O2-B1	1.616(4)	C14-O2-B1	114.2(3)
O3-C16	1.401(4)	C16-O3-B1	114.3(3)
O3-B1	1.450(5)	O1-C13-Rh1	177.5(3)
O4-B1	1.427(5)	O2-C14-C16	107.1(3)
O5-B1	1.423(4)	O5-B1-O4	108.4(3)
C14-C16	1.580(5)	O5-B1-O3	118.2(3)
		O4-B1-O2	108.8(3)
		O3-B1-O2	98.7(3)
		O3-C16-C14	105.5(3)

komplex **67** (1.359(2), 1.3704(19) und 1.3755(19) Å) eindeutig verlängert. Ein ähnliches Bild wurde für die Verbindung 2-Bpin-4-OC(O)^tBu-C₆H₃N(H)C(O)Me gefunden, bei der eine Wechselwirkung zwischen dem Boratom der Bpin-Gruppe und dem Sauerstoffatom des Acetamidgruppe vorliegt. Dies führt zu einem B-O-Abstand in der Festkörperstruktur von

1.598(3) Å.^[460] In der Verbindung **68** bewirkt die Wechselwirkung eine Ringbildung, in die die Atome C14, O2, B1, O3 und C16 involviert sind, und eine Aufweitung der C14-O2-Bindung. Ihre Länge lässt sich mit 1.266(4) Å angeben und weicht damit leicht von der, die für den Komplex [Rh(I){C(O)Me}(4-C₅NF₄)(CO)(PEt₃)₂] (1.202(2) Å) bestimmt wurde, ab.

Die erfolgreiche Isolation eines Insertionsproduktes bei der Reaktion mit Trifluoracetophenon stellte die Motivation für die Untersuchung der Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber 9-Fluorenol dar. Die Umsetzung des Boryl-Komplexes **33** mit äquimolaren Mengen 9-Fluorenol liefert innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur in Me₆Si₂ quantitativ den Komplex [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**) und freies Phosphan im Verhältnis 1 : 1 (Abb. 109). Die Bildung lässt sich abermals durch Insertion der C=O-Einheit des Ketones in die Rhodium-Bor-Bindung unter Bildung einer Sauerstoff-Bor-Bindung erklären. Die formale negative Ladung im Fluorenol-Derivat ist über den fünfgliedrigen Ring delocalisiert, was demzufolge eine η⁵-Koordination des Fluorenylliganden am Rhodiumatom in **69** hervorruft.

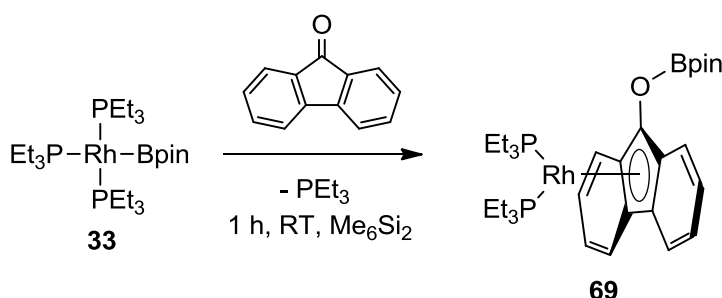


Abb. 109: Darstellung von [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und 9-Fluorenol.

Die Verbindung **69** ist sowohl als Feststoff, als auch in Lösung sehr empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und besitzt eine sehr geringe Löslichkeit in Me₆Si₂, *n*-Hexan oder Benzol. Die Charakterisierung von [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**) erfolgte mittels ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einer Lösung von **69** zeigt auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden zwei Resonanzsignale in der Form eines Dubletts von Dubletts, die eine chemische Verschiebungen von δ = 40.7 und 19.8 ppm aufweisen. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten lassen sich mit J_{Rh,P} = 254 und 204 Hz angeben und die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante wird zu J_{P,P} = 43 Hz ermittelt. Dies bestätigt erneut das Vorliegen einer Rhodium(I)-Spezies mit einer *cis*-Anordnung der Phosphanliganden. Für das Boratom des Borsäureesters wird im ¹¹B-NMR-Spektrum ein Signal bei δ = 22.7 ppm detektiert. Dem

Fluorenylliganden können Resonanzsignale im aromatischen Bereichs des ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden.

Der Komplex **69** konnte zusätzlich durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Geeignete rote Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **69** in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Der η^5 -Fluorenyl-Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 110 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 aufgeführt. Das Rhodiumatom ist von zwei Phosphanliganden mit einem P1-Rh1-P2-Winkel von $97.51(3)^\circ$ und dem Fluorenylliganden koordiniert. Die Ebene, die durch die Atome Rh1, P1 und P2 aufgespannt wird, steht senkrecht (dihedraler Winkel: $88.54(12)^\circ$) zu der Ebene, die durch das Fluorenylsystem definiert ist. Der Abstand von dem Rhodiumatom zu dem Zentroid des anionischen Liganden beträgt $1.9847(12)\text{ \AA}$. Die η^5 -Koordination des Fluorenylliganden am Rhodiumatom wird anhand von fünf kurzen Rhodium-Kohlenstoff-Abständen ($2.217(3)\text{ \AA}$ (Rh1-C1), $2.355(3)\text{ \AA}$ (Rh1-C2), $2.355(3)\text{ \AA}$ (Rh1-C5), $2.360(3)\text{ \AA}$ (Rh1-C3), $2.365(3)\text{ \AA}$ (Rh1-C4)) sowie einer annähernd trigonal-planaren Koordinationsgeometrie am Kohlenstoffatom C1 mit einer Winkelsumme von $358.5(3)^\circ$ bestätigt. Auf die Delokalisation der Elektronen im Fünfring (C1 - C5) deutet ferner die geringe Streuung der C–C-Bindungslängen hin.

Während die Umsetzungen des Boryl-Komplexes **33** mit Ketonen – insbesondere bei der Verwendung von Ketonen ohne Wasserstoffatome am β -Kohlenstoffatom – definierte

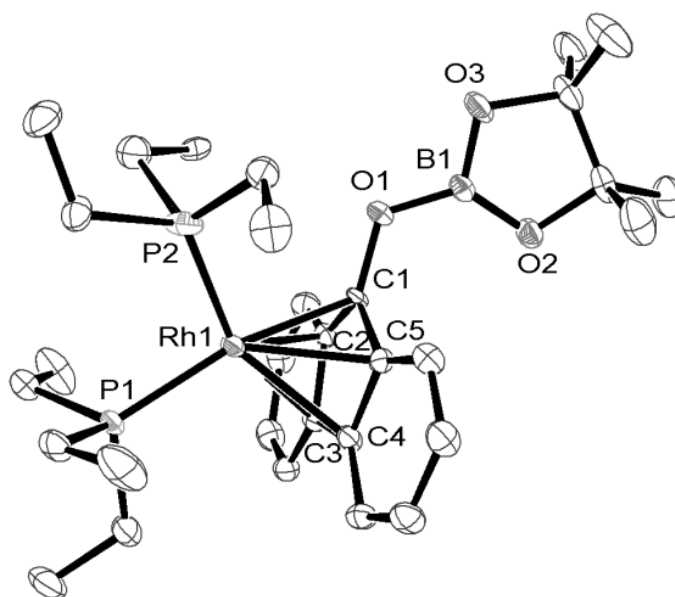


Abb. 110: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8(\text{OBpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**69**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8(\text{OBpin})\}(\text{PET}_3)_2]$ (**69**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-P1	2.2573(8)	P2-Rh1-C1	96.30(8)
Rh1-P2	2.2040(9)	P2-Rh1-P1	97.51(3)
Rh1-C1	2.217(3)	C1-Rh1-P1	165.35(8)
Rh1-C2	2.355(3)	P1-Rh1-C2	130.67(9)
Rh1-C5	2.355(3)	P1-Rh1-C5	139.29(8)
Rh1-C3	2.360(3)	P1-Rh1-C3	104.94(8)
Rh1-C4	2.365(3)	P1-Rh1-C4	109.23(8)
O1-B1	1.371(4)	B1-O1-C1	122.4(3)
O1-C1	1.392(4)	O1-C1-C5	125.5(3)
C1-C5	1.432(4)	O1-C1-C2	123.5(3)
C1-C2	1.433(4)	C5-C1-C2	109.5(3)
C2-C3	1.433(4)	C3-C2-C1	107.2(3)
C3-C4	1.467(4)	C2-C3-C4	107.3(3)
C4-C5	1.429(5)	C5-C4-C3	108.2(3)
		C4-C5-C1	106.9(3)

Produkte liefern, findet bei der Zugabe von Benzaldehyd zu **33** sogleich die Bildung eines Produktgemisches statt, dessen Verbindungen nicht anhand der zur Verfügung stehenden analytischen Daten identifiziert werden konnten. Im Gegensatz dazu setzt bei der Umsetzung von **33** mit einem Ester wie Benzoesäuremethylester erst nach zwei Tagen bei 50 °C eine Reaktion ein, die jedoch ebenfalls zu einem Produktgemisch führt. Eine Identifizierung der Verbindungen gelang nicht.

2.4.2 Aktivierung von C=N-Bindungen

2.4.2.1 Kenntnisstand zur Diborierung von C=N-Bindungen

Baker *et al.* berichteten im Jahre 2000 von der katalytischen Diborierungsreaktion von Aldiminen mit B_2cat_2 oder B_2cat^*_2 unter Verwendung von $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{COD})]$ als Katalysator.^[461] Diese ermöglicht den Zugang zu α -Aminoboronsäureestern. Jedoch ist der synthetische Nutzen dieser Reaktion stark durch die geringe Bandbreite an möglichen Substraten eingeschränkt: Gute Ergebnisse werden lediglich erzielt, wenn Aldimine der allgemeinen Form $\text{ArCH}=\text{NR}$, die entweder für den Rest R eine sterisch anspruchsvolle Arylgruppe aufweisen oder die an dem *ortho*-Kohlenstoffatom der Arylgruppe Ar eine dirigierende Gruppe tragen, umgesetzt werden.^[439,461] Bei der Verwendung von B_2pin_2 als Borylierungs-

reagenz beobachteten die Autoren keinerlei Reaktion. Weiterhin führt der Zusatz von Phosphanen zu einem Aktivitätsverlust des Platin-Katalysators. Phosphanhaltige Rhodium-Komplexe stellten sich als ineffektive Katalysatoren für die Diborierungsreaktion von Aldiminen heraus: So lieferte der Wilkinson-Katalysator – im Vergleich zu dem Diborierungsprodukt – große Mengen an dem Hydroborierungsprodukt der Form $\text{ArCH}_2\text{N}(\text{Bcat})\text{R}$.^[439,461] Es wird postuliert, dass die Bildung eines Reaktionsgemisches in der geringeren Regiokontrolle bei dem Insertionsschritt der C=N-Einheit in die Metall-Bor-Bindung begründet liegt (Abb. 111): Im Falle von Aldiminen soll bei der Bildung eines M–C–N–B-Strukturmotives eine Diborierungsreaktion begünstigt sein, während die Bildung einer M–N–C–B-Einheit eine β -H-Eliminierungsreaktion zur Folge hat. Dies wiederum kann die Eliminierung von Boran bedingen, welches als Hydroborierungsreagenz mit einem weiteren Aldiminmolekül reagiert.

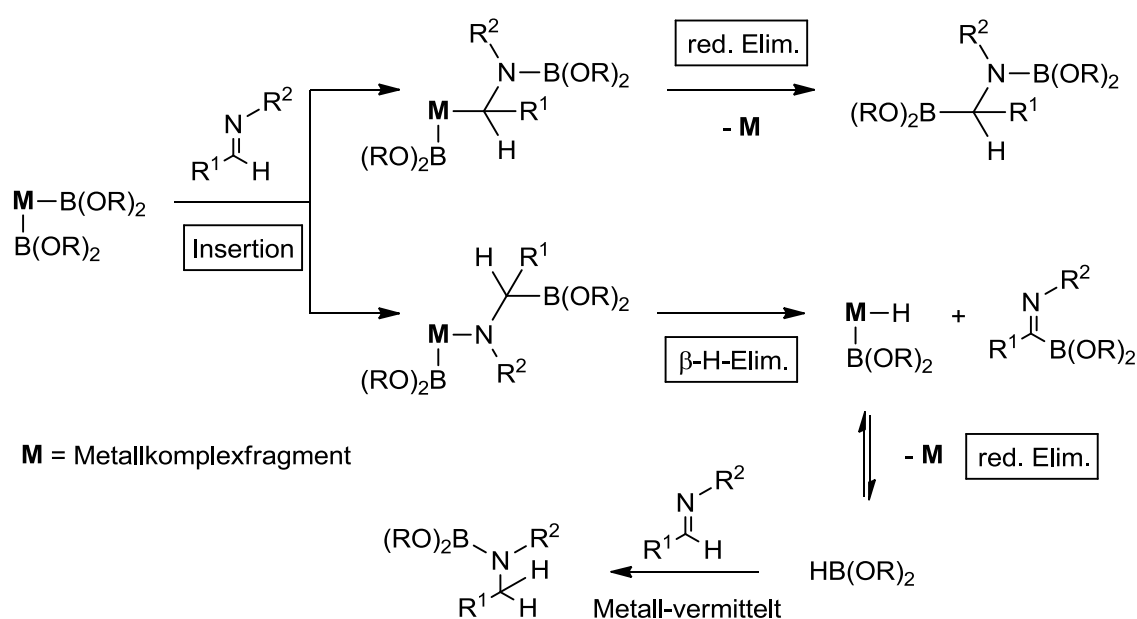


Abb. 111: Mögliche Verläufe einer Insertion der C=N-Einheit eines Aldimins in eine Metall-Bor-Bindung unter Bildung unterschiedlicher Folgeprodukte.

Neben der katalytischen Diborierung von aromatischen Aldiminen, die am Stickstoffatom eine Arylgruppe tragen, soll laut Literatur auch eine enantio- bzw. diastereoselektive metallkatalysierte Addition von B_2pin_2 an Aldiminen möglich sein. Dabei sind die verwendeten Aldiminen am Stickstoffatom mit einer Sulfinyl-, Tosyl-, Benzoyl- oder Silylgruppe funktionalisiert.^[462–465] Jedoch wird in keinem Fall von der Charakterisierung oder einer erfolgreichen Isolierung des Diborierungsprodukts berichtet. Stattdessen werden

nach der Aufarbeitung bzw. einer *in situ*-Umsetzung Alkylboronsäureester, die eine Amino-
gruppe am α -Kohlenstoffatom tragen, erhalten.

Baker *et al.* untersuchten ferner die Rhodium-katalysierte Umsetzung von Ketiminen mit Diboranen.^[466] Die Reaktion von Iminen der allgemeinen Form $\text{PhC}(\text{CH}_2\text{R})=\text{NAr}$, die sich von Acetophenon ableiten, mit B_2cat^*_2 in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators führt zu der Bildung von *N*-borylierten Enaminen und Aminen. Dazu an dem Komplex $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PH}_3)_3]$ durchgeführte, kombinierte DFT- und ONIOM (*own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*)-Untersuchungen^[467] weisen darauf hin, dass der oxidativen Addition des Diborans an den Rhodium-Komplexen und der Koordination des Imins eine regioselektive Insertion der $\text{C}=\text{N}$ -Einheit in die $\text{Rh}-\text{B}$ -Bindung unter Bildung einer $\text{B}-\text{N}$ -Bindung folgt (Abb. 112). Anschließend kann entweder die reduktive Eliminierung des gewünschten Diborierungsproduktes unter Bildung einer Kohlenstoff-Bor-Bindung stattfinden oder eine β -H-Eliminierungsreaktion eintreten, bei der ein *N*-boryliertes Enamin sowie Boran entsteht. Letzteres wird anschließend formal an ein weiteres Iminmolekül addiert, so dass ein *N*-boryliertes Amin als Nebenprodukt hervorgeht.

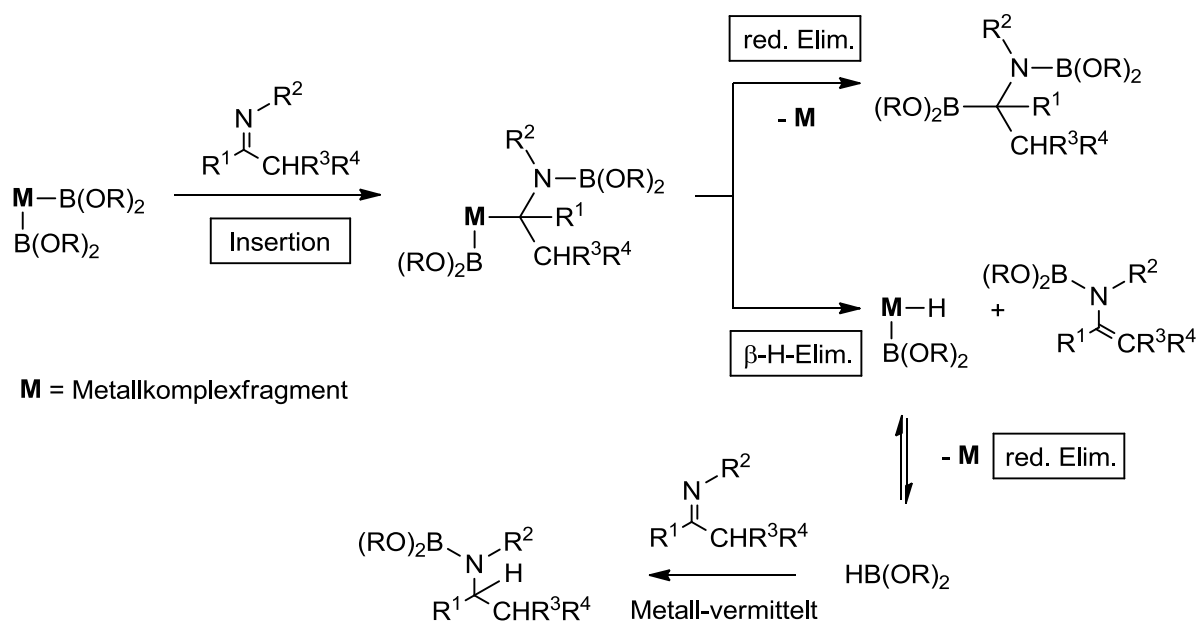


Abb. 112: Möglicher Verlauf der Insertion der $\text{C}=\text{N}$ -Einheit eines Ketimins in eine Metall-Bor-Bindung sowie Folgereaktionsschritte bei Verwendung von Ketiminen mit Wasserstoffatomen am β -Kohlenstoffatom.

Hinsichtlich einer Diborierung von Ketiminen und in Hinblick auf einen experimentellen Nachweis des Insertionsschrittes bei der Umsetzung von Iminen sowie ein Verständnis für die zu Nebenreaktionen führenden Prozesse bei einer katalytischen Durchführung, erscheint die

Untersuchung der Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Substraten mit einer C=N-Bindung interessant.

2.4.2.2 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Ketiminen

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen der Ketimine *N*-(Diphenylmethyl)anilin oder *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin bei Raumtemperatur in Me_6Si_2 innerhalb eines Tages bzw. innerhalb von 30 Minuten unter Bildung eines roten bzw. violetten Feststoffs. Dabei handelt es sich um die Rhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) und $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{N(Ph)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**71**) (Abb. 113). Analog zu den Umsetzungen mit Ketonen findet unter Freisetzung von PEt_3 eine Insertion der C=N-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung statt, die in einer N-B-Bindungs-bildung resultiert. Allerdings wird in beiden Fällen das Rhodiumatom an einer entfernt liegenden Position von dem aromatischen Ring koordiniert, sodass sich eine Enaminstruktur ergibt.

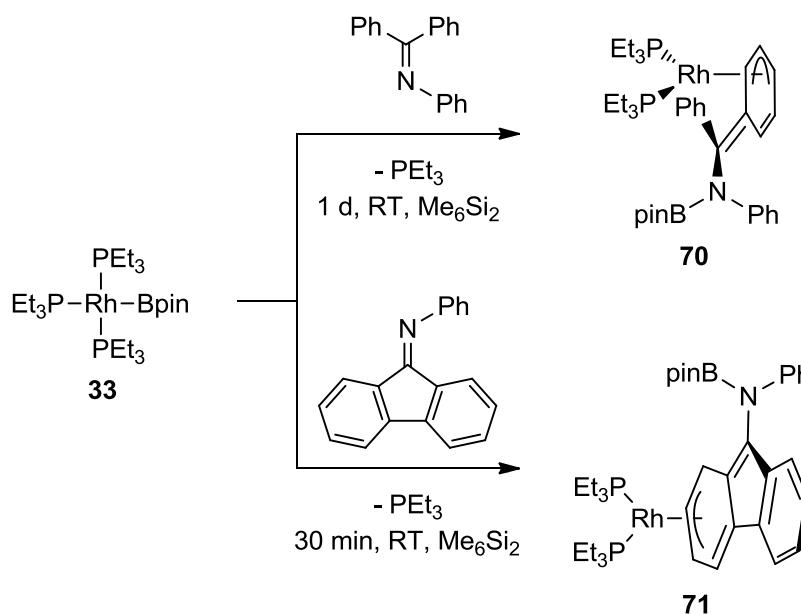


Abb. 113: Darstellung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) und $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{N(Ph)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**71**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und *N*-(Diphenylmethyl)anilin bzw. *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin.

Die Komplexe **70** und **71** wurden in einer Ausbeute von 81 bzw. 80 % isoliert und mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und einer Elementaranalyse charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **70** in Me_6Si_2 weist bei 20 °C zwei breite Dublettsignale bei $\delta = 31.8$ und 30.5 ppm im Integralverhältnis von etwa 5 : 1 auf (Abb. 114),

welche zwei isomeren Strukturen zugeordnet werden. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt jeweils $J_{\text{Rh,P}} = 212 \text{ Hz}$, was das Vorliegen eines Rhodiumzentralatoms in der Oxidationsstufe +I bestätigt.^[468] Beim Erwärmen einer Lösung von **70** kann bei 60 °C die Koaleszens der beiden Resonanzsignale im 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, wobei der Wert der Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante unverändert bleibt und die chemische Verschiebung des Koaleszenzsignales bei $\delta = 31.4 \text{ ppm}$ liegt.

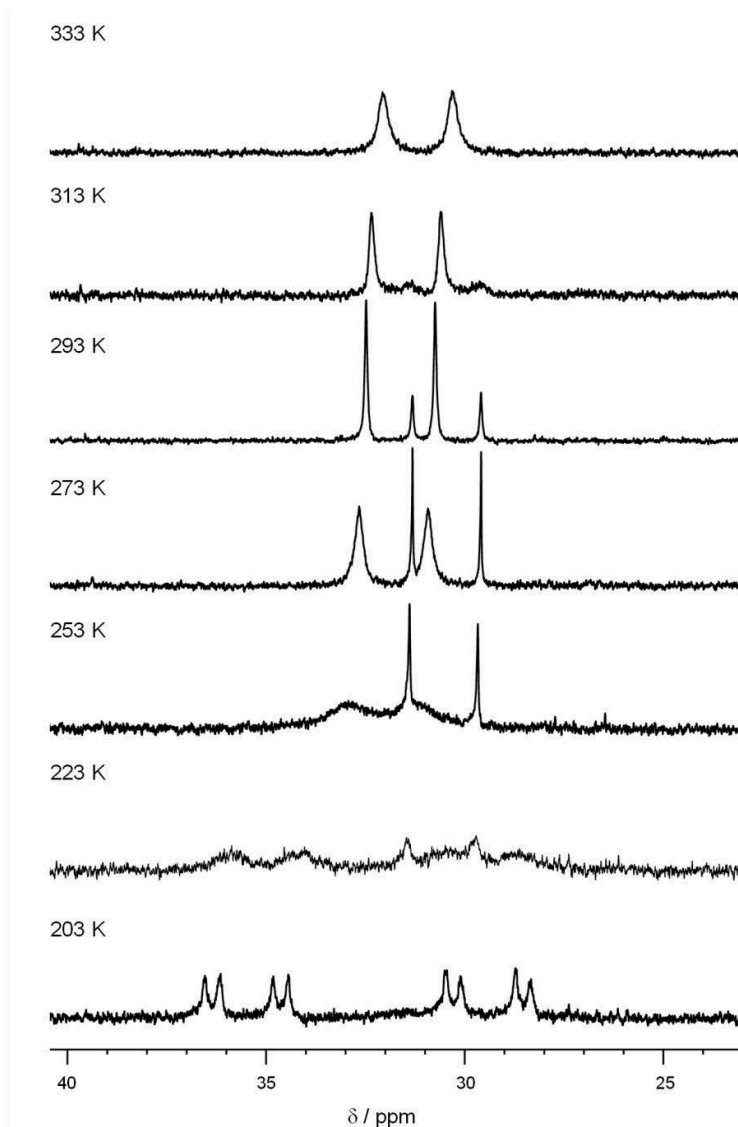


Abb. 114: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **71** wird ein Resonanzsignale bei $\delta = 34.2 \text{ ppm}$ in der Form eines Dubletts mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 215 \text{ Hz}$ detektiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass bei Verringerung der Temperatur das Resonanzsignal in zwei Dublettsignale

aufspaltet. Das Integralverhältnis der beiden Signale ist temperaturabhängig. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegen die Signale bei $\delta = 35.0$ und 33.2 ppm beispielsweise im Integralverhältnis von $1 : 0.55$ vor. Dies untermauert die Vermutung, dass die Signale von zwei Isomeren, die im temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegen, erzeugt werden. Es erscheint plausibel, dass das Vorliegen zweier Isomere der Verbindungen **70** und **71** in einer eingeschränkten Rotation um die C–N-Bindung begründet liegt (Abb. 115, **70A**). Möglich ist aber auch, dass sich die beiden Isomere in ihrem Koordinationsmodus unterscheiden. So wäre z. B. für **70** auch eine η^3 -benzylische Koordination des Liganden (**70B**) oder die η^3 -Koordination des Enamins, wie sie in **70C** vorliegt, denkbar.

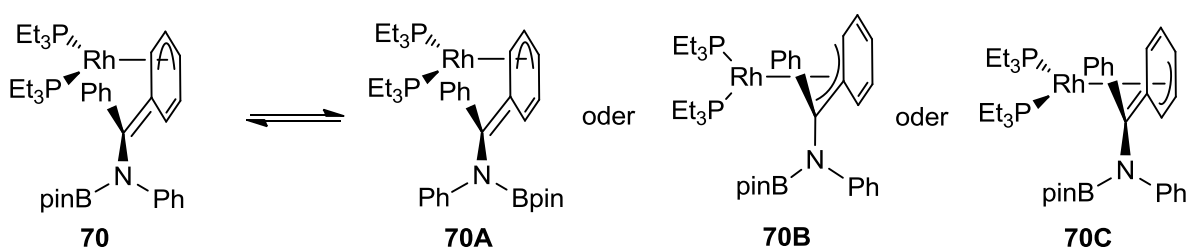


Abb. 115: Mögliche Strukturen des Isomers von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**), das mit **70** im temperaturabhängigen Gleichgewicht vorliegt.

Zusätzlich kann für den Komplex $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) mittels NMR-spektroskopischer Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ein dynamisches Verhalten nachgewiesen werden, welches auf einen intramolekularen Austausch der Phosphanliganden der Isomere zurückgeführt wird. Demgemäß erzeugt das Hauptisomer im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein sehr breites Koaleszenzsignal, welches bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in zwei Signale aufgespalten ist und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ jeweils als Dublett von Dubletts bei $\delta = 35.5$ bzw. 29.5 ppm detektiert wird (Abb. 114). Die Inäquivalenz der Phosphanliganden führt zu diesem erwarteten Aufspaltungsbild mit Rhodium-Phosphor-Kopplungen ($J_{\text{Rh,P}} = 210$ und 213 Hz) und einer Phosphor-Phosphor-Kopplung. Die Konstante der letztgenannten Kopplung weist einen Wert von $J_{\text{P,P}} = 46\text{ Hz}$ auf, was für eine *cis*-Anordnung der Phosphanliganden spricht. Das Signal, das dem Isomer in geringeren Mengen zuzuordnen ist, beginnt bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu dekoaleszieren.

Die Boratome der NBpin-Einheiten erzeugen im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 25.2$ (**70**) und 24.8 ppm (**71**), deren chemische Verschiebungen in dem für Aminoboronsäureester typischen Bereich liegen.^[418,429,430] Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **70** zeigt bei Raumtemperatur für die beiden Isomere zwei Signalsätze, wobei auf Grund der Integralintensitäten und der Überlagerung lediglich die des Hauptisomers eindeutig

angegeben werden können. Die Signale bei den chemischen Verschiebungen $\delta = 7.74, 7.07, 7.34 - 7.14, 6.98$ und 6.89 ppm, die im Integralverhältnis von $2 : 2 : 2+2 : 1 : 1$ vorliegen, können anhand von $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC- sowie APT-Experimenten den aromatischen Wasserstoffatomen der *N*- und *C*-gebundenen Phenylgruppen zugeordnet werden, wohingegen die hochfeldverschobenen Resonanzsignale bei $\delta = 6.45, 5.84, 5.52, 5.20$ und 4.09 ppm, deren Integrale im gleichen Verhältnis zueinander vorliegen, den Protonen des η^3 -koordinierten Rings zugeordnet werden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **70** werden für die CH-Kohlenwasserstoffe ebendieses Ringes fünf Signale bei $\delta = 112.6, 103.1, 99.6, 80.7$ und 66.2 ppm detektiert, die im Vergleich zu denen, die durch die Phenylgruppen ($\delta = 129.0 - 121.5$ ppm) erzeugt werden, bei höherem Feld erscheinen.

Die Molekülstrukturen von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PET}_3)_2]$ (**70**) und $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PET}_3)_2]$ (**71**) im Festkörper, die in Abb. 116 und Abb. 117 dargestellt sind, wurden mittels einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt. Die Tabelle 13 und die Tabelle 14 zeigen eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Geeignete dunkelrote bzw. violette Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **70** bzw. **71** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Der Komplex **70** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich leicht in ihren Bindungslängen und -winkeln bezüglich der Koordination in dem $\{\text{Rh}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{X})(\text{PET}_3)_2\}$ -Fragment unterscheiden. Im Folgenden wird nur eine der beiden Molekülstrukturen im Festkörper diskutiert. Das Rhodiumatom ist von zwei Phosphanliganden mit einem P1-Rh1-P2-Winkel von $99.44(7)^\circ$ und einer allylischen Einheit koordiniert. Drei kurze Rhodium-Kohlenstoff-Bindungslängen von $2.201(2)$ Å (Rh1-C13), $2.212(2)$ Å (Rh1-C14) und $2.312(2)$ Å (Rh1-C15) bestätigten eine η^3 -Koordination des anionischen Liganden. Wird der anionische Ligand als bidentater Liganden betrachtet, der mit den Atomen C13 und C14 zwei Koordinationsstellen besetzt, kann die Struktur von **70** im Festkörper als annähernd quadratisch-planar beschrieben werden. Der Abstand des Rhodiumatoms zu der Ebene, die durch die Atome C13, C14, C15, C16, C36 und C37 des η^3 -koordinierten Ringes aufgespalten wird, beträgt $1.9284(2)$ Å. Diese Ebene steht senkrecht zu der P1-Rh1-P2-Ebene (dihedrale Winkel: $89.14(9)^\circ$). Die Bpin-Gruppe steht in diesem Fall in Relation zu der PhCN-Einheit auf derselben Seite wie das Zentralmetallatom, wohingegen die *N*-gebundene Phenylgruppe von letzterem abgewandt ist. Die Koordinationsgeometrie am Kohlenstoffatom C17 ist annähernd trigonal-planar, was dessen Winkelsumme von $359.72(10)^\circ$ verdeutlicht. Der C16-C17-Abstand ist mit $1.370(3)$ Å im Vergleich zu der C17-C30-Bindungslänge ($1.464(3)$ Å)

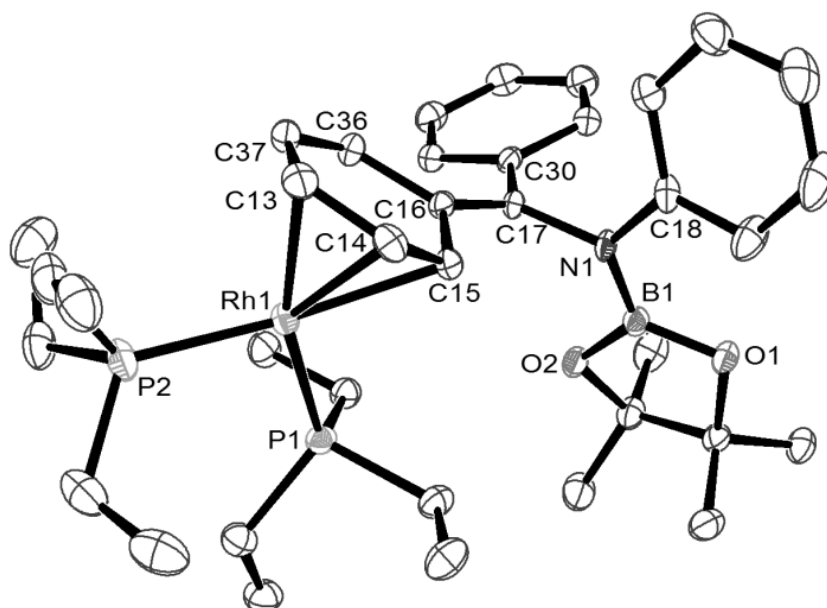


Abb. 116: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen nur eines abgebildet ist.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) (Die Daten des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküles sind in eckigen Klammern angegeben.)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C13	2.201(2) [2.201(2)]	C13-Rh1-P2	99.44(7) [96.84(6)]
Rh1-C14	2.212(2) [2.175(2)]	C13-Rh1-P1	161.64(7) [164.90(6)]
Rh1-P2	2.2299(6) [2.2427(6)]	P2-Rh1-P1	98.87(2) [97.56(2)]
Rh1-P1	2.2477(6) [2.2340(6)]	P2-Rh1-C15	159.83(6) [160.90(6)]
Rh1-C15	2.312(2) [2.298(2)]	P1-Rh1-C15	97.12(6) [100.35(6)]
Rh1-C16	2.793(2) [2.909(2)]	C18-N1-B1	124.70(17) [123.40(18)]
Rh1-C36	2.695(2) [2.866(2)]	C18-N1-C17	116.60(17) [118.71(18)]
Rh1-C37	2.437(2) [2.542(2)]	B1-N1-C17	117.74(18) [117.46(19)]
N1-C18	1.424(3) [1.425(3)]	C14-C13-C37	118.2(2) [118.1(2)]
N1-B1	1.423(3) [1.417(3)]	C15-C14-C13	118.6(2) [117.8(2)]
N1-C17	1.452(2) [1.455(3)]	C14-C15-C16	123.07(19) [122.1(2)]
C13-C14	1.411(3) [1.416(3)]	C17-C16-C36	125.3(2) [124.5(2)]
C13-C37	1.432(4) [1.429(3)]	C17-C16-C15	121.61(18) [122.30(19)]
C14-C15	1.401(3) [1.403(3)]	C36-C16-C15	113.1(2) [113.1(2)]
C15-C16	1.463(3) [1.474(3)]	C16-C17-N1	118.11(19) [119.1(2)]
C16-C17	1.370(3) [1.358(3)]	C37-C36-C16	121.1(2) [120.8(2)]
C16-C36	1.461(3) [1.456(3)]	C36-C37-C13	122.8(2) [123.4(2)]
C36-C37	1.373(3) [1.362(3)]		

stark verkürzt und somit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zuzuordnen, was wiederum das Vorliegen einer Enaminstruktur belegt. Die C36-C37-Bindungslänge von 1.373(3) Å ist ebenso sehr kurz, während die anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände in dem koordinierten Ring zwischen 1.401(3) und 1.463(3) Å liegen und die Abstände in der η^3 -Allyleinheit 1.401(3) und 1.411(3) Å betragen. Der C17-N1-Abstand ist mit 1.452(2) Å für eine C=C-NR₂-Bindung^[432] relativ lang, was vermutlich zumindest teilweise in der *N*-gebundenen Boryleinheit und einer p_π - p_π -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Boratom begründet liegt, deren leeres p-Orbital Elektronendichte von dem Stickstoffatom aufnehmen kann. Nichtsdestotrotz ist der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand vergleichbar mit dem C18-N1-Abstand (1.424(3) Å) sowie denen, die in den Komplexen [Rh{(η^3 -C₁₂H₈)N(Ph)(Bpin))}(PEt₃)₂] (**71**, 1.437(3) Å) und [Rh{(C₆H₄)-*o*-N(Bpin)(CH₂Ph))}(PEt₃)₃] (**76**, 1.442(3) Å und 1.458(3) Å; s. u.) ermittelt wurden.

Der Komplex **71** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Bindungssituation ähnelt der in **70**. Abermals sind an das Rhodiumatom zwei Phosphanliganden mit einem P1-Rh1-P2-Winkel von 98.55(8)° und der aromatische Ligand in einem η^3 -Koordinationsmodus über die Atome C13, C14 und C18 gebunden, wobei deren Abstände zu dem Zentralmetallatom 2.235(3) Å (Rh1-C13), 2.206(3) Å (Rh1-C14) und 2.347(3) Å (Rh1-C18) betragen. Weiterhin findet sich zwischen dem Rhodiumatom und dem Kohlenstoffatom C15 eine mittellange Bindungslänge von 2.409(3) Å. Der Abstand des Rhodiumatoms zu der

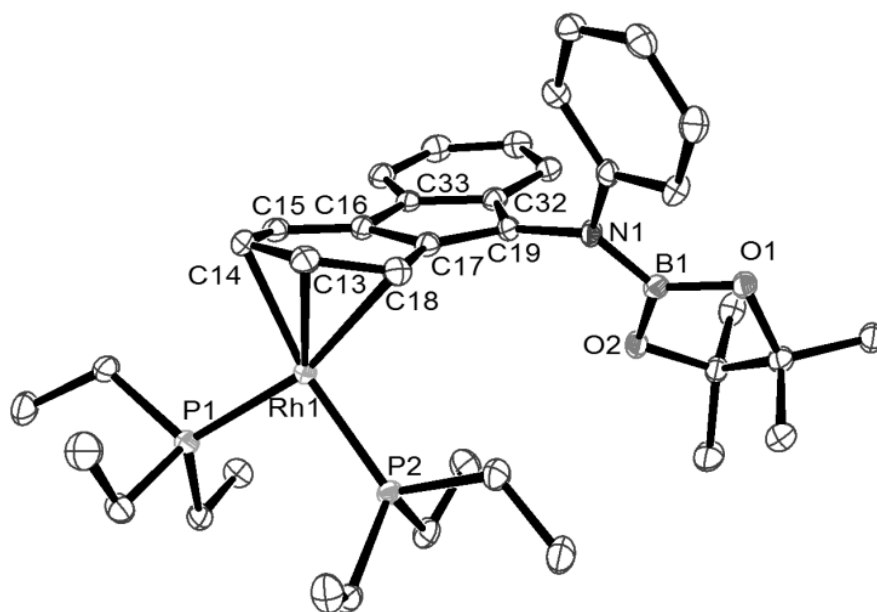


Abb. 117: Molekülstruktur von [Rh{(η^3 -C₁₃H₈)N(Ph)(Bpin))}(PEt₃)₂] (**71**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_{13}\text{H}_8\}\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}\text{(PEt}_3)_2]$ (**71**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C14	2.206(3)	C14-Rh1-P1	98.55(8)
Rh1-P1	2.2245(7)	C14-Rh1-P2	162.27(7)
Rh1-C13	2.235(3)	P1-Rh1-P2	95.03(3)
Rh1-P2	2.2377(8)	P1-Rh1-C18	159.72(7)
Rh1-C18	2.347(3)	P2-Rh1-C18	99.46(7)
Rh1-C15	2.409(3)	B1-N1-C19	118.9(2)
Rh1-C16	2.682(3)	C18-C13-C14	119.5(2)
Rh1-C17	2.706(3)	C13-C14-C15	119.7(3)
N1-B1	1.421(4)	C16-C15-C14	120.8(2)
N1-C19	1.437(3)	C15-C16-C17	120.1(2)
C13-C18	1.408(4)	C19-C17-C18	132.8(2)
C13-C14	1.417(4)	C19-C17-C16	109.6(2)
C14-C15	1.431(4)	C18-C17-C16	117.6(2)
C15-C16	1.385(4)	C13-C18-C17	120.4(2)
C16-C17	1.459(4)	C16-C17-C19	109.6(2)
C16-C33	1.452(4)	C19-C32-C33	109.3(2)
C17-C19	1.386(4)		
C17-C18	1.439(4)		
C19-C32	1.433(4)		
C32-C33	1.429(4)		

Ebene, die durch die Atome C13, C14, C15, C16, C17 und C18 des koordinierenden Ringes aufgespannt wird, ist mit 1.92624(2) Å fast identisch zu dem in **70**. Ebenso ist eine annähernd senkrechte Anordnung dieser Ebene zu der P1-Rh1-P2-Ebene (dihedraler Winkel: 84.25(9)°) und eine Anordnung, bei der die Bpin-Gruppe und das Rhodiumatom auf der gleichen Seite stehen, zu beobachten. Die Koordinationsgeometrie am Kohlenstoffatom C19 ist trigonalplanar, was an der Winkelsumme von 359.7(2) ° ersichtlich ist. Die C17-C19-Bindungslänge von 1.386 Å und der C15-C16-Abstand von 1.385(4) Å bestätigen das jeweilige Vorliegen einer Doppelbindung.

Neben der Reaktivitätsuntersuchung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber den Ketiminen *N*-(Diphenylmethyl)anilin und *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin wurde die Reaktivität gegenüber einem Ketimin untersucht, das keine *N*-gebundene Organylgruppe trägt. Die Umsetzung von **33** mit Benzophenonimin in Me_6Si_2 ist innerhalb von wenigen Sekunden bei Raumtemperatur quantitativ und führt zur Insertion des Imins in die Rhodium-Bor-Bindung. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 119a) weisen auf die Bildung der Komplexe $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}\text{(PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\eta^1\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}\text{(PEt}_3)_3]$ (**72'**) sowie die Frei-

setzung von PEt_3 hin (Abb. 118). In Abwesenheit von PEt_3 findet sehr schnell eine Zersetzung statt. Selbst in Anwesenheit von freiem Phosphan ist eine Stabilität nur für wenige Stunden gegeben. Bei einer schnellen Zugabe des organischen Substrates oder bei einer Zugabe zu höher konzentrierten Reaktionslösungen ist außerdem die Bildung des Iminyl-Komplexes $[\text{Rh}\{\text{N}=\text{CPh}_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**73**) und von HBpin zu beobachten. Die Verbindung **73** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[312]

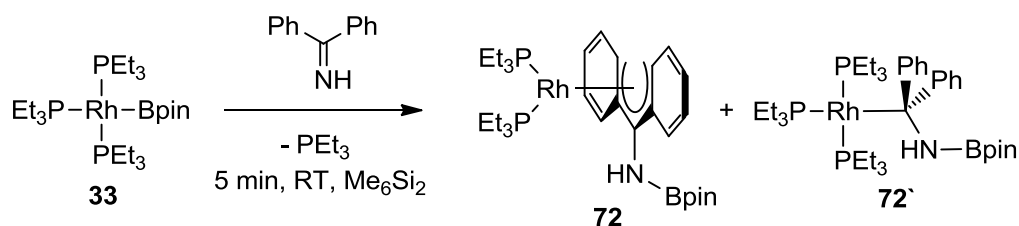


Abb. 118: Umsetzung des Boryl-Komplexes **33** mit Benzophenonimin unter Bildung der Komplexe $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{HBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{HBpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**).

Die Komplexe **72** bzw. **72'** wurden mittels NMR-Spektroskopie und im Falle von **72** zusätzlich mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 647$ auf, welcher dem Molekülion $[\text{M}]^+$ von **72** zugeordnet wird. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **72** zeigt bei Raumtemperatur auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden zwei Resonanzsignale in Form eines Dubletts von Dubletts, die bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 22.3$ und 18.7 ppm erscheinen (Abb. 119). Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten sind mit $J_{\text{Rh,P}} = 163$ und 262 Hz denen des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**, $J_{\text{Rh,P}} = 160$ und 257 Hz) sehr ähnlich und bestätigen ebenso wie die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 32$ Hz auf Grund ihrer Größen das Vorliegen eines Rhodium(I)-Komplexes mit einer *cis*-Anordnung der Phosphanliganden. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erzeugt **72** ein Signal bei $\delta = 24.6$ ppm, was die Bildung einer Aminoboronsäureesterfunktion bestätigt (Vgl.: $\delta = 25.2$ (**70**) bzw. 24.8 ppm (**71**)).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **72** zeigt bei Raumtemperatur lediglich drei Resonanzen im aromatischen Bereich bei $\delta = 7.66$, 7.49 und 7.25 ppm, die im Integralverhältnis von $4 : 4 : 2$ vorliegen. Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden für die CH-Kohlenwasserstoffe des aromatischen Systems lediglich vier Signale bei $\delta = 135.1$, 129.0 , 123.6 und 118.1 ppm detektiert. Dies deutet auf ein zur NMR-Zeitskala relativ schnelles, fluktuierendes Verhalten hin, das zu einer Äquivalenz der CH-Einheiten führt ($\text{H}_a = \text{H}_e$ und $\text{H}_c = \text{H}_d$ in Abb. 120). Das Vorliegen eines wie in Abb. 118 gezeigten η^5 -koordinierten Liganden mit einer Rotation der

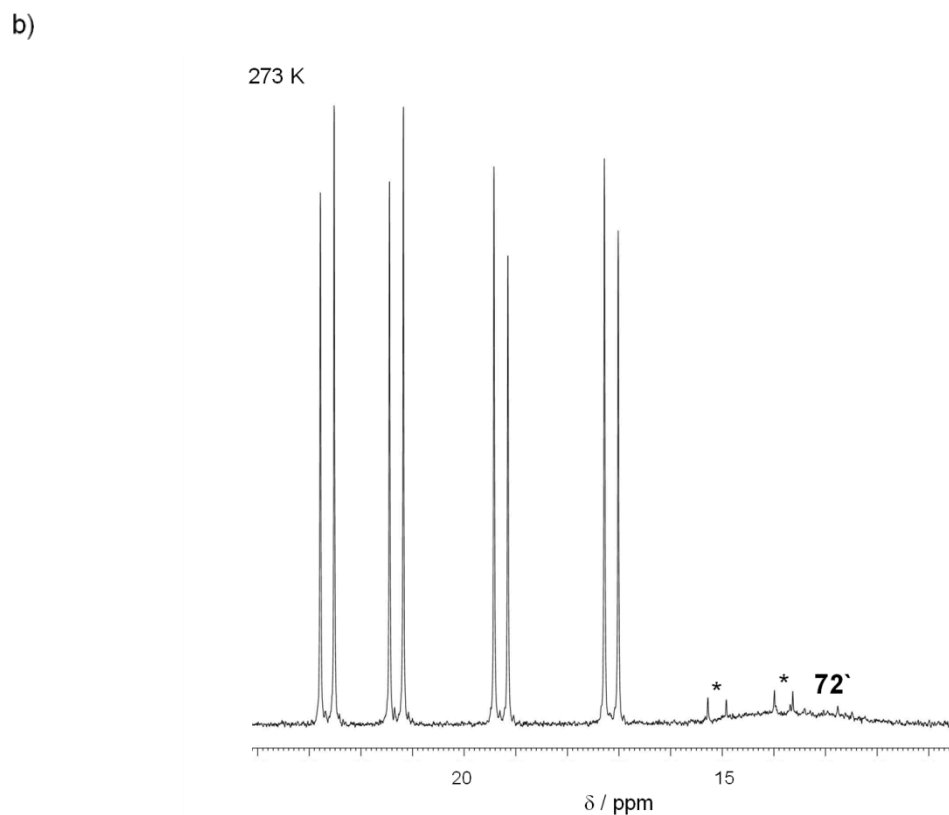
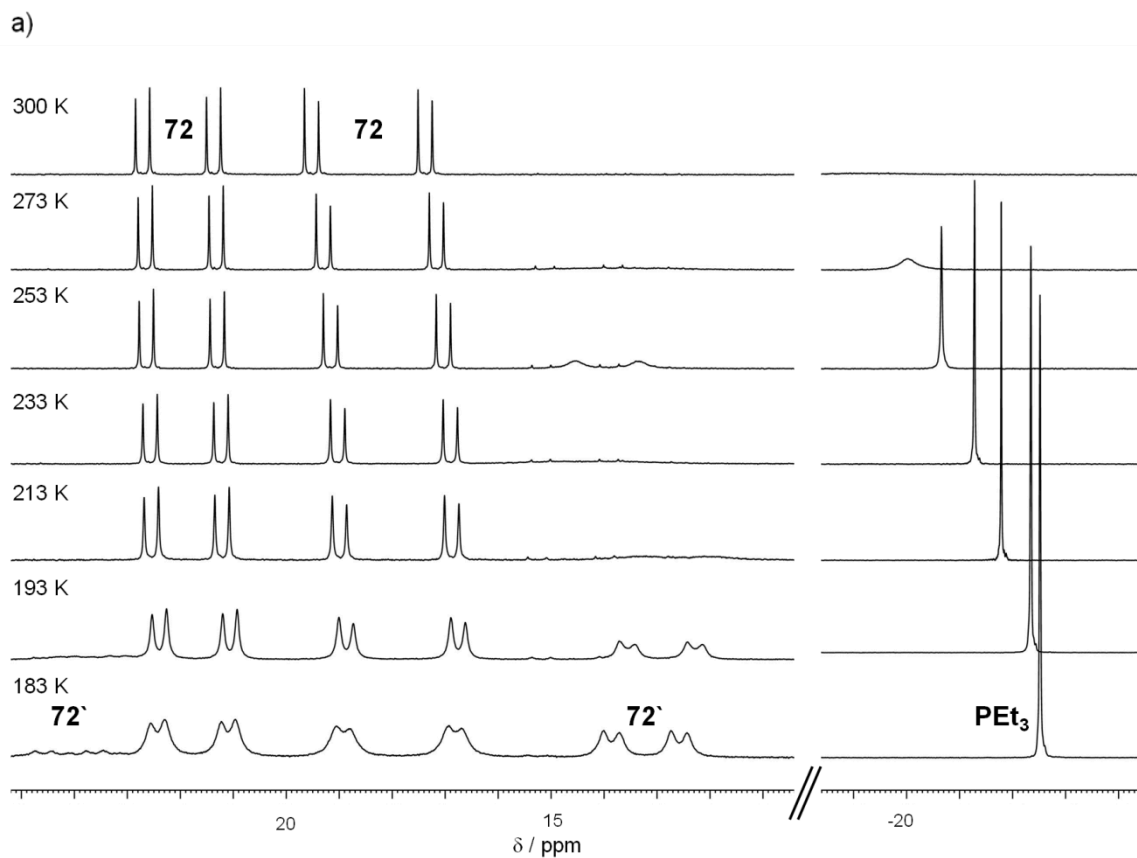


Abb. 119: a) 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**) in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen. b) Vergrößerter Ausschnitt des 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**) in Toluol- d_8 bei 0 °C (*: Spuren von **73**).

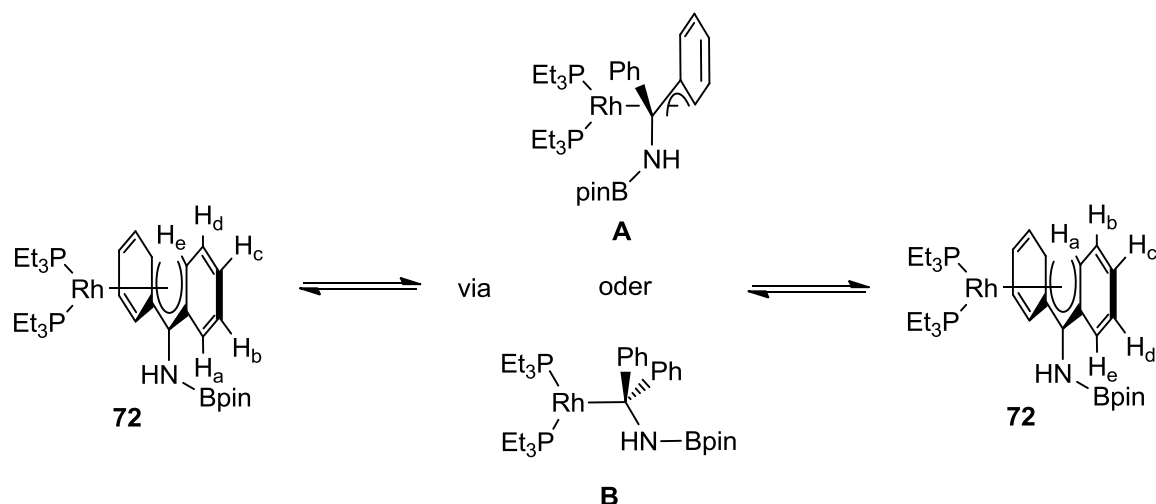


Abb. 120: Postulierte Rotation um die C_{ipso} -CN-Bindung über einen Komplex mit η^3 - oder η^1 -Koordination des anionischen Liganden.

aromatischen Ringe um die jeweilige C_{ipso} -CN-Bindung könnte diese Beobachtungen erklären. Damit verbunden könnte die intermediäre Bildung des η^3 -Benzyl-Komplexes **A** sein (Abb. 120). Möglich ist ebenfalls, dass die Rotation nach einem Haptizitätswechsel von einem η^5 - zu einem η^1 -Modus, indem das *N*-gebundene Kohlenstoffatom koordiniert, stattfindet.

Die $^31P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung bei Messtemperaturen unterhalb von 0 °C belegen das Vorliegen eines weiteren Komplexes neben **72** (Abb. 119b). Bei dieser Verbindung handelt es sich wahrscheinlich um $[Rh\{\eta^1-CPh_2N(H)(Bpin)\}-(PEt_3)_3]$ (**72'**, Abb. 118). Die Breite der Signale, die von **72'** und freiem PEt_3 hervorgerufen werden, ist vermutlich die Folge eines intermolekularen Austauschs von Triethylphosphan. Dieser Austausch muss assoziativ ablaufen, da das Resonanzsignal von **72** beim Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C scharf bleibt, was bedeutet, dass keine Umwandlung von **72'** in **72** innerhalb dieser Dynamik stattfindet. Die Detektion eines Signals für **72'** bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da beim Erwärmen auf eine Temperatur über 30 °C eine Zersetzung einsetzt. Bei Verringerung der Messtemperatur auf -20 °C wird ein schmales Singulettresonanzsignal erhalten, das durch freies Phosphan hervorgerufen wird, während für **72'** ein Resonanzsignal in Form eines breiten Dubletts bei $\delta = 13.8$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{Rh,P} = 145$ Hz beobachtet. Ein intramolekularer Austausch der Phosphanliganden in dem Komplex **72'** ist höchstwahrscheinlich der Grund für die Breite des Signals. Eine weitere Temperaturniedrigung auf -90 °C führt zu einer Aufspaltung des Signals in zwei Resonanzsignale bei $\delta = 23.7$ und 13.1 ppm im Integralverhältnis

von 1 : 2, welches für das Vorliegen eines quadratisch-planaren Rhodium-Komplexes mit drei Phosphanliganden spricht. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten belegen mit $J_{\text{Rh,P}} = 119$ und 155 Hz, dass das Rhodiumatom in der Oxidationsstufe +I vorliegt, und die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 37$ Hz liegt in dem typischen Bereich für Phosphanliganden, die sich in einer *cis*-Anordnung befinden.^[148,314,449,450] Dies und die Ähnlichkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten mit denen von Organorhodium(I)-Komplexen der Form $[\text{Rh}(\text{R})(\text{PEt}_3)_3]$ ^[312,314] führt zu der Annahme, dass es sich bei **72** um den σ -Komplex $[\text{Rh}\{\eta^1\text{-CPh}_2\text{N(H)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_3]$ handelt, bei dem der anionische Ligand über das CPh_2 -Kohlenstoffatom gebunden ist (Abb. 118). Die Anwesenheit von drei Triethylphosphanliganden spricht indes gegen eine η^3 -benzyliche Struktur.

2.4.2.3 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Aldiminen

Während die Reaktion mit Aldehyden wie oben beschrieben nicht selektiv verläuft, wird bei der Umsetzung des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** mit Aldiminen selektiv ein Produkt erhalten. Beispielsweise liefert die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit *N*-Benzylidenhexan-1-amin innerhalb weniger Minuten selektiv den Komplex **74**, für den anhand der analytischen Daten eine η^3 -benzyliche Struktur und eine Zusammensetzung der Form $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N(Hex)Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ postuliert wird, sowie freies Phosphan im Integralver-

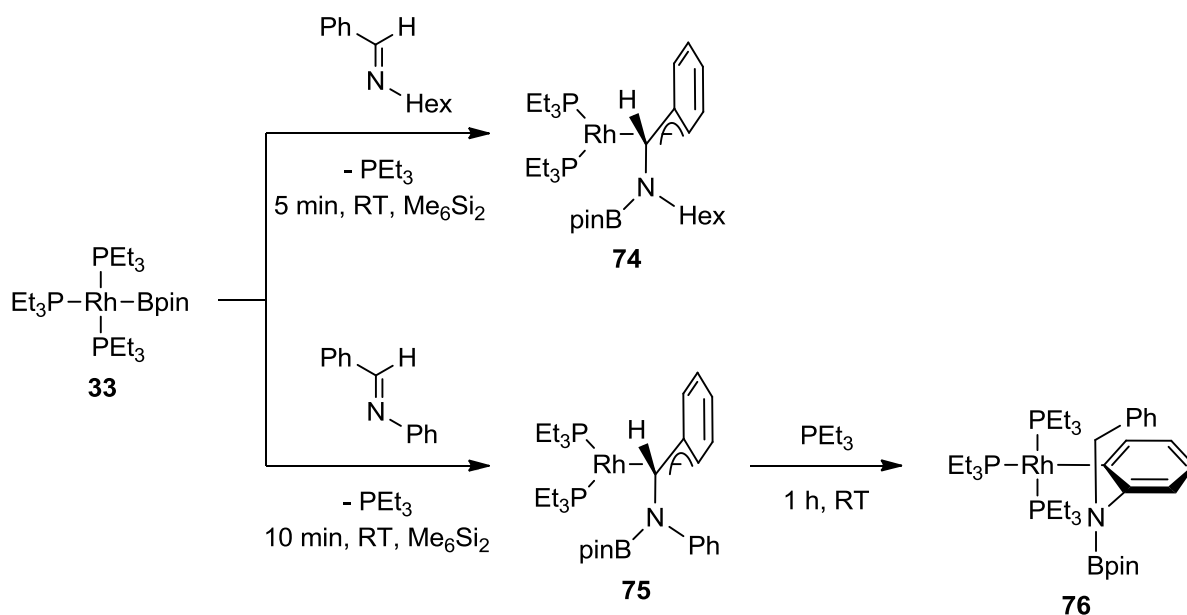


Abb. 121: Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N(Hex)Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) und $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-CH}(\text{N(Bpin)C}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) via $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N(Ph)Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und *N*-Benzylidenhexan-1-amin bzw. *N*-Benzylidenanilin.

hältnis von 1 : 1 (Abb. 121). Dies folgt der beobachteten Tendenz, dass die C=N-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung inseriert.

Die Charakterisierung der Verbindung **74** erfolgte mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie mittels LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 460$ auf, der sich dem Molekülion $[\text{M}]^+$ von **74** zuordnen lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden zwei Resonanzsignale bei $\delta = 25.8$ und 21.7 ppm, jeweils in Form eines Dubletts von Dubletts im Integralverhältnis von 1 : 1. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten betragen $J_{\text{Rh,P}} = 270$ und 168 Hz, sind damit denen des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{-C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**, $J_{\text{Rh,P}} = 257$ und 160 Hz) ähnlich und bestätigen das Vorliegen eines Rhodium(I)-Komplexes. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante ist mit $J_{\text{P,P}} = 26$ Hz relativ klein. Analog zu dem Komplex $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[260] weist das ^1H -NMR-Spektrum für die Wasserstoffatome des aromatischen Rings lediglich drei zumeist breite Resonanzsignale bei $\delta = 7.45$, 6.99 und 6.34 ppm im Integralverhältnis von 2 : 1 : 2 auf, die im Vergleich zu den Signalen des Aldimins teilweise in Richtung Hochfeld verschoben sind. Die Detektion von drei Signalen lässt auf ein dynamisches Verhalten schließen, das auf einer suprafacialen Umlagerung beruht. Weiterhin wird im ^1H -NMR-Spektrum ein Triplettssignal bei $\delta = 4.15$ ppm mit einer Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,H}} = 5$ Hz detektiert, dessen Signalstruktur sich durch ein ^{31}P -Entkopplungsexperiment zu einem Singulett vereinfacht und das dem benzylichen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann. Für das benzyliche Kohlenstoffatom kann im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal der Form eines Dubletts von Dubletts bei $\delta = 65.5$ ppm beobachtet werden, dessen Aufspaltungsmuster von Kopplungen zu einem Phosphoratom und dem Rhodiumatom herrührt. Die Bildung einer B–N-Bindung und somit einer Aminoboronsäureester-Einheit kann anhand eines Signals bei $\delta = 24.5$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum belegt werden.

Zunächst ähnlich verläuft die Umsetzung von **33** mit *N*-Benzylidenanilin in Me_6Si_2 , die unter Insertion der C=N-Einheit und Freisetzung von PEt_3 in der Bildung des η^3 -Benzyl-Komplexes $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) resultiert (Abb. 121). Innerhalb von zehn Minuten ändert sich jedoch die Farbe der Reaktionslösung von dunkelrot zu orange und NMR-spektroskopischen Untersuchungen belegen die Entstehung des Aryl-Komplexes $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**), während gleichzeitig die Konzentration an **75** und freiem Phosphan abnimmt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur ist der quantitative Umsatz von **33** zu **76** zu detektieren. Die Isolierung von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) ist in einer Ausbeute von 92 % möglich. Die Bildung von **76** lässt sich durch eine Aktivierung

der C–H-Bindung an der *N*-gebundenen Phenylgruppe und der Bildung eines benzylichen Sturkturmotives erklären (Abb. 122). Dies kann konzertiert oder nach einem "oxidative Addition-reduktive Eliminierungs"-Mechanismus erfolgen.

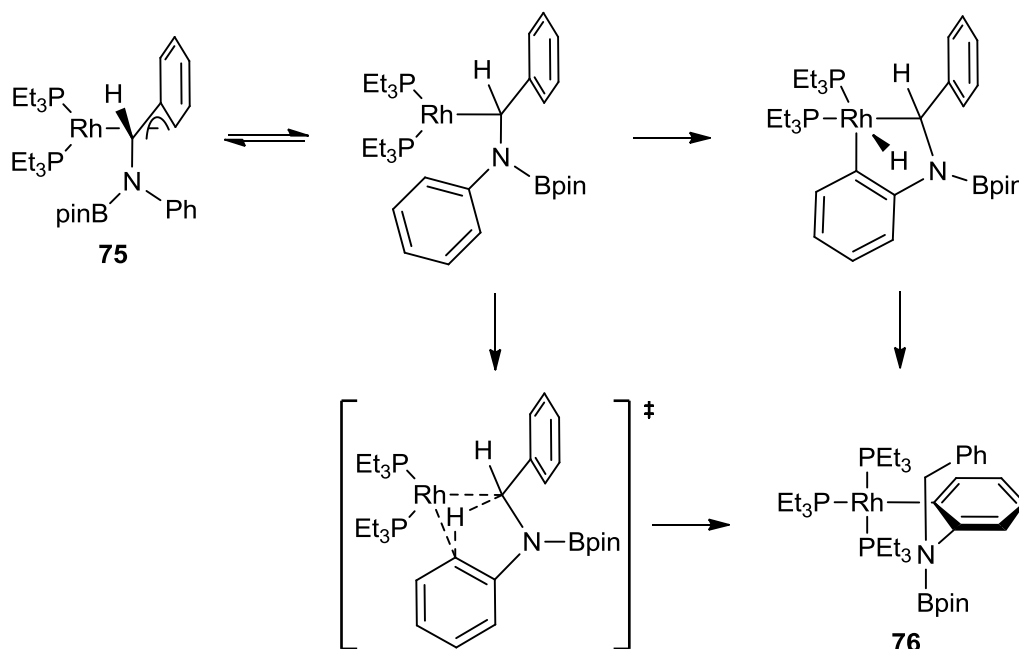


Abb. 122: Möglicher mechanistischer Verlauf der Reaktion von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) zu $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-o-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) unter C–H-Aktivierung.

Der Komplex **75** kann lediglich in Lösung mittels ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Seine NMR-spektroskopischen Daten ähneln denen von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**): Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum treten bei $\delta = 24.2$ und 22.8 ppm zwei Dubletts von Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 27$ Hz im Integralverhältnis von 1 : 1 auf. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten liegen bei $J_{\text{Rh,P}} = 275$ und 170 Hz. Dies bestätigt das Vorliegen eines Rhodium(I)-Komplexes und weist abermals auf die Bildung eines η^3 -Benzyl-Komplexes hin.

Die Charakterisierung von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-o-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) erfolgte mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **76** werden zwei Resonanzen im Integralverhältnis von 1 : 2 detektiert. Das Phosphoratom des zu dem Arylliganden *trans*-ständigen Phosphanliganden erzeugt ein Dublett von Triplets bei $\delta = 14.7$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 115$ Hz. Für die Phosphane, die sich in einer *trans*-Orientierung gegenüber stehen, kann ein Resonanzsignal in Form eines Dubletts von Dubletts bei $\delta = 8.8$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 159$ Hz detektiert werden. Die Phosphor-

Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{P,P} = 34$ Hz. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit anderen Rhodium(I)-Aryl-Komplexen wie dem Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Me})(\text{PEt}_3)_3]$ ($\delta = 17.2$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 115$, $J_{\text{P,P}} = 34$ Hz), 12.0 (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 158$, $J_{\text{Rh,P}} = 34$ Hz) ppm).^[312–314] Die Aminoboronsäureesterfunktion im ^{11}B -NMR-Spektrum führt zu einem Signal bei $\delta = 24.8$ ppm. Die Signale bei $\delta = 5.03$, 7.67 , 7.09 und 6.86 ppm im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich anhand von ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC- sowie APT-Experimenten den aromatischen Protonen des Arylliganden zuordnen, während die Signale bei $\delta = 7.57$, 7.15 und 6.96 und das Signal bei $\delta = 6.30$ ppm im Integralverhältnis von $2 : 2 : 1 : 2$ durch die aromatischen Protonen der Phenylgruppe bzw. durch die der benzyliischen *N*-gebundenen CH_2 -Gruppe erzeugt werden. Das *ipso*-Kohlenstoffatom des Arylliganden führt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu einem Resonanzsignal in Form eines Dubletts von Dubletts von Triplets bei $\delta = 164.8$ ppm, dessen Signalstruktur durch Kopplungen zu dem Rhodiumatom ($J_{\text{Rh,C}} = 77$ Hz), zu dem Phosphoratom des *trans*-ständigen Phosphans ($J_{\text{P,C}} = 27$ Hz) und den Phosphoratomen der *cis*-ständigen Phosphane ($J_{\text{P,C}} = 17$ Hz) erklärt werden kann.

Die Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\})(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) im Festkörper, die in Abb. 123 dargestellt ist, wurde mittels einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt. Die Tabelle 15 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Geeignete orangefarbene Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **76** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Der Komplex **76** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2_1/c$. Das Rhodium-

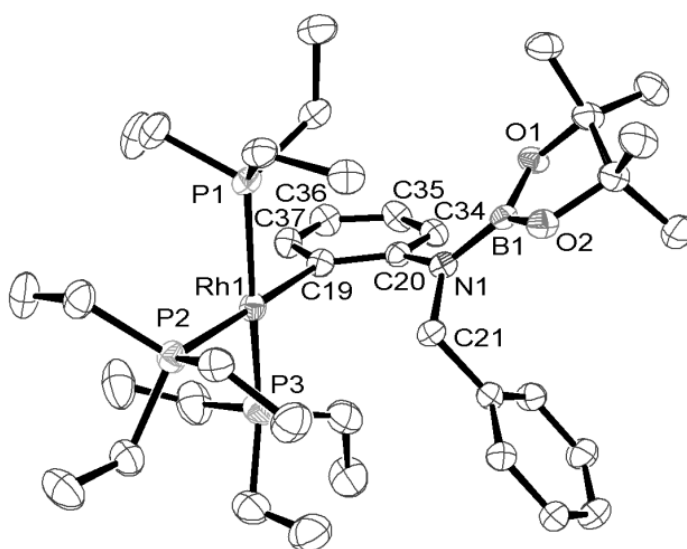


Abb. 123: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\})(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-o-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C19	2.077(3)	C19-Rh1-P1	83.60(7)
Rh1-P1	2.3094(7)	C19-Rh1-P2	177.39(8)
Rh1-P2	2.3245(8)	P1-Rh1-P2	94.23(3)
Rh1-P3	2.3364(8)	C19-Rh1-P3	81.78(8)
N1-B1	1.404(4)	P1-Rh1-P3	161.99(3)
N1-C20	1.442(3)	P2-Rh1-P3	100.61(3)
N1-C21	1.458(3)	B1-N1-C20	124.1(2)
C19-C37	1.413(4)	B1-N1-C21	115.7(2)
C19-C20	1.422(4)	C20-N1-C21	120.1(2)
C20-C34	1.400(4)	C37-C19-C20	115.2(3)
C34-C35	1.386(4)	C37-C19-Rh1	118.7(2)
C35-C36	1.381(4)	C20-C19-Rh1	126.1(2)
C36-C37	1.385(4)	C34-C20-C19	121.0(2)

atom ist von dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Arylliganden und drei Phosphanliganden in einer annähernd quadratisch-planaren Geometrie koordiniert, wobei die Phosphoratome P1 und P3 mit dem Rhodiumatom einen Winkel von $161.99(3)^\circ$ einschließen. Der P2-Rh1-C19-Winkel lässt sich mit $177.39(8)^\circ$ angeben. Der dihedrale Winkel zwischen der Ebene des Arylringes und der Koordinationsebene des Metalls, die durch die Atome Rh1, P1, P2, P3 und C19 aufgespannt wird, beträgt $82.96(15)^\circ$, so dass der Arylligand annähernd senkrecht dazu steht. Sowohl der Rh1-C19-Abstand mit $2.077(3)$ Å, als auch die Abstände zwischen dem Rhodium- und den Phosphoratomen ähneln denen, die für den Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-OMe})(\text{PEt}_3)_3]$ (Rh-C: $2.087(3)$ Å)^[314] im Festkörper bestimmt wurden.

2.4.3 Reaktivität der Insertionsprodukte

Im Hinblick auf Diborierungsreaktionen von ungesättigten Verbindungen wurde die Reaktivität der zuvor beschriebenen Insertionsprodukte gegenüber B_2pin_2 in Me_6Si_2 oder Cyclohexan in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen an PEt_3 untersucht. Bedauerlicherweise findet keine quantitative Bildung der entsprechenden diborylierten Produkte unter Regeneration des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** statt. Die Verbindung $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-C}_{13}\text{H}_8(\text{OBpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**69**) konnte nicht mit B_2pin_2 zur Reaktion gebracht werden, was zusätzlich durch die geringe Löslichkeit des Fluorenyl-Komplexes bedingt ist. Im Falle von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5=\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**70**) wird nach einer Woche bei Raumtemperatur ein Umsatz von 20 % zu dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektroskopie beobachtet, jedoch kann die Masse des zu erwartenden Diborylierungsproduktes von *N*-(Diphenylmethyl)anilin mittels einer GC-MS-Messung nicht detektiert werden. Generell ist bei der Verwendung von Komplexen, deren Rh–C-Bindung delokalisiert ist, fraglich, an welcher Position eine Einführung der Bpin-Einheit erfolgt bzw. ob diese regioselektiv verläuft. Die vollständige Umsetzung von $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**) bzw. von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) mit B_2pin_2 zu **33** ist nach vier Stunden bzw. drei Tagen bei Raumtemperatur abgeschlossen (Abb. 124). Die Bildung von **33** kann abermals mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden. Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Reaktionslösung ausgehend von **72** und **72'** zeigen, dass als einziges organisches Produkt in detektierbaren Mengen $\text{Ph}_2\text{CHN}(\text{H})\text{Bpin}$ entsteht. Nur in geringen Mengen konnte mittels einer GC-MS-Messung die Bildung eines diborylierten Produktes, welches vermutlich $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Bpin})\text{N}(\text{H})\text{Bpin}$ ist, nachgewiesen werden. Analoge Ergebnisse werden bei der Reaktion von **74** mit B_2pin_2 erhalten. Als Hauptprodukt wird die Bildung von $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}$ beobachtet und es konnten keine relevanten Mengen an $\text{PhCH}(\text{Bpin})\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}$ mittels NMR-Spektroskopie und einer GC-MS-Messung detektiert werden. Prinzipiell kann die Entstehung von $\text{Ph}_2\text{CHN}(\text{H})\text{Bpin}$ bzw. $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}$ durch eine Hydrolysereaktion erfolgen. Allerdings ist das Eindringen von Spuren an Wasser in die Reaktionslösung sehr unwahrscheinlich, da in Gegenwart von Wasser der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) zu dem Hydrido-Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) reagieren würde. Außerdem sind B–N-Bindungen labil, was anhand der hohen Reaktivität von Aminoboronsäureestern gegenüber Wasser oder

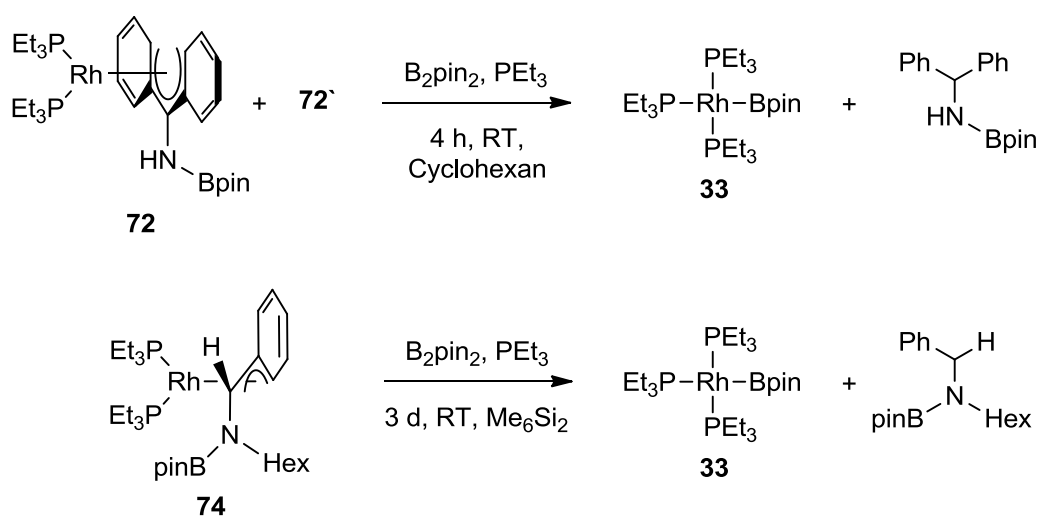


Abb. 124: Umsetzung der Komplexe $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**) sowie $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) mit B_2pin_2 in Gegenwart von PEt_3 unter Bildung des Boryl-Komplexes **33** und von Hydroborierungsprodukten.

Alkoholen ersichtlich ist.^[418,462] Die Quelle des C_α -gebundenen Wasserstoffatoms in $\text{Ph}_2\text{CHN(H)Bpin}$ bzw. $\text{PhCH}_2\text{N(Hex)Bpin}$ konnte durch die zur Verfügung stehenden analytischen Daten nicht aufgeklärt werden und bleibt offen. In der Literatur wird von ähnlichen Beobachtungen berichtet. Die $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ -katalysierte Reaktion von Aldiminen mit Diboranen liefert ebenfalls u. a. Hydroborierungsprodukte.^[439,461] Diese werden weiterhin bei Platin- und Kupfer-vermittelten Umsetzungen erhalten, wobei jedoch teilweise Wasser oder protische Lösungsmittel bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes zum Einsatz kamen.^[462–465]

Die Umsetzung des Rhodium- η^3 -benzyl-Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) mit B_2pin_2 in Gegenwart von PEt_3 führt zu einerseits zur Bildung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) sowie des formalen Hydroborierungsprodukts $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ und zum anderen zu dem Komplex $[\text{Rh}\{\text{C}(=\text{CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**), von FBpin sowie von pinBOBpin (Abb. 125).

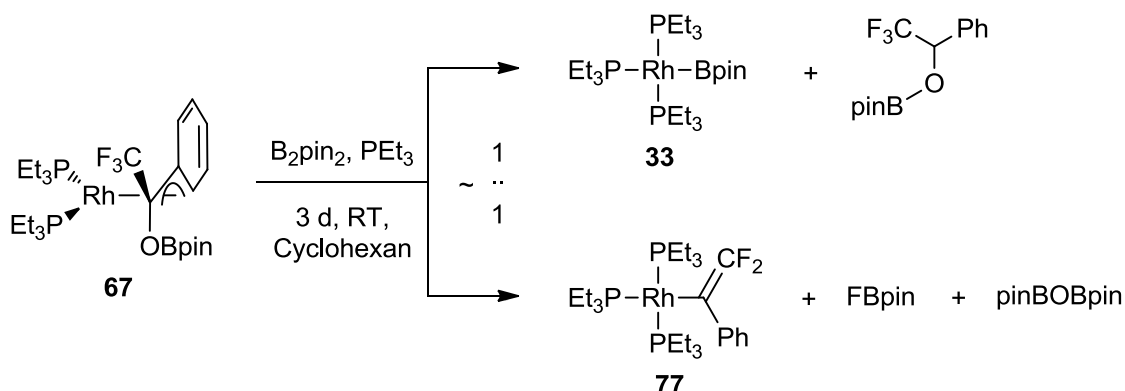


Abb. 125: Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) mit B_2pin_2 in Gegenwart von PEt_3 unter Bildung des Boryl-Komplexes **33** und von $[\text{Rh}\{\text{C}(=\text{CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**).

Die Charakterisierung der Verbindung $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ erfolgte mittels ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie einer GC-MS-Messung. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird bei $\delta = -79.4$ ppm ein Dublett detektiert, dessen Signalstruktur sich durch ein ^1H -Entkopplungsexperiment zu einem Singulettresonanzsignal vereinfacht. Die Wasserstoff-Fluor-Kopplungskonstante von $J_{\text{H,F}} = 7$ Hz findet sich ebenfalls bei dem Resonanzsignal bei $\delta = 5.58$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum, das dem C_α -gebundenen Wasserstoffatoms des Alkoholats zugeordnet werden kann. Zusätzlich wurde zum Zwecke einer Vergleichsmöglichkeit der NMR-spektroskopischen Daten die Verbindung auf unabhängigem Wege dargestellt. Dafür wurde α,α,α -Trifluoracetophenon mit HBpin in C_6D_6 bei Raumtemperatur versetzt. Nach neun

Tagen lässt sich laut ^{19}F -NMR-Spektroskopie ein 50 %iger Umsatz zu $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ detektieren.

Der Komplex $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{=CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**) wurde anhand seiner ^{19}F - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten sowie einer LIFDI-TOF-massenspektrometrischen Messung identifiziert. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 478$ auf, der sich dem Molekülion $[\text{M} - \text{PEt}_3]^+$ von **77** zuordnen lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzsignale bei $\delta = 20.1$ und 11.6 ppm im Integralverhältnis von 1 : 2. Das Signal, das sich dem Phosphoratom des zu dem Vinyl liganden *trans*-ständigen Phosphanliganden zuordnen lässt, erscheint als Dublett von Triplets von Dubletts von Dubletts auf Grund von Kopplungen zu dem Rhodiumatom ($J_{\text{Rh,P}} = 128$ Hz), zu den Phosphoratomen der beiden *cis*-ständigen Phosphane ($J_{\text{P,P}} = 37$ Hz) und zu den beiden inäquivalenten Fluoratomen des Vinyl liganden ($J_{\text{F,P}} = 24$ und 6 Hz). Die Phosphoratomen der beiden *cis*-ständigen Phosphane führen zu einem Signal der virtuellen Form eines Dubletts von Dubletts von Triplets mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 148$ Hz, einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 37$ Hz und zwei identischen Fluor-Phosphor-Kopplungskonstanten von $J_{\text{F,P}} = J_{\text{F,P}} = 5$ Hz. Das Aufspaltungsmuster sowie die Größe der $J_{\text{Rh,P}}$ - und $J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten bestätigen das Vorliegen eines quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexes mit einer *cis*-Anordnung der Phosphanliganden. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzsignale bei $\delta = -69.3$ und -75.1 ppm detektiert (Abb. 126). Das erstgenannte Signal besitzt das Aufspaltungsmuster eines Dubletts von Dubletts von Quartetts. Es treten Kopplungen zu dem geminalen Fluoratom ($J_{\text{F,F}} = 73$ Hz), zu dem Phosphoratom des zu dem Vinyl liganden *trans*-ständigen Phosphanliganden ($J_{\text{P,F}} = 24$ Hz), zu den Phosphoratomen der

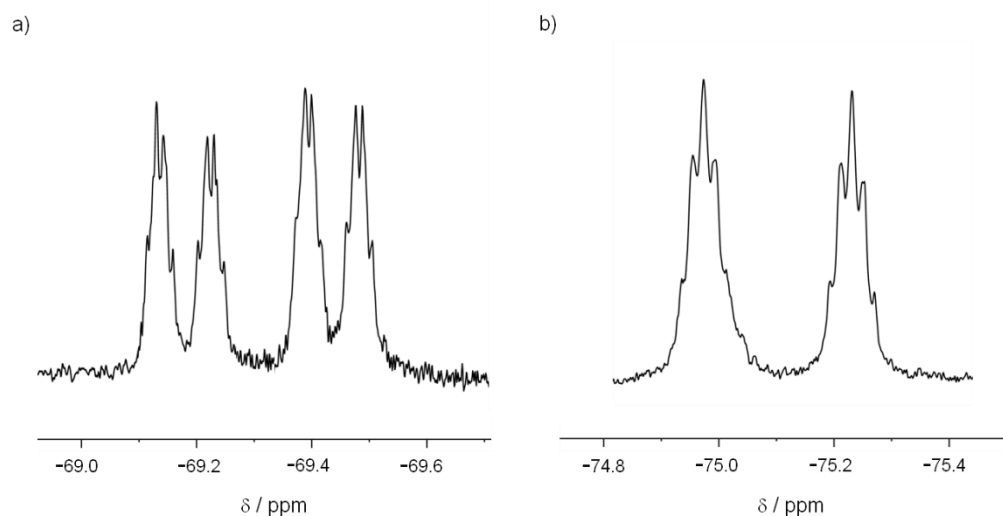


Abb. 126: Ausschnitte des 282.4 MHz- $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{=CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**) in Me_6Si_2 .

cis-ständigen Phosphanliganden sowie zu dem Rhodiumatom ($J_{\text{P},\text{F}} = J_{\text{Rh},\text{F}} = 4 \text{ Hz}$) auf. Das letztgenannte Signal besitzt eine Signalstruktur höherer Ordnung, jedoch lässt sich auch hier die Fluor-Fluor-Kopplungskonstante zu $J_{\text{F},\text{F}} = 73 \text{ Hz}$ bestimmen. Die geminale Fluor-Fluor-Kopplungskonstante von $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{CF}_3)(=\text{CF}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**45**) beträgt $J_{\text{F},\text{F}} = 61 \text{ Hz}$ ^[69] und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die von **77**. Weiterhin ähneln sich auch die chemischen Verschiebungen der Signale im ^{19}F - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Vinyl-Komplexe **77** und **45** ($\delta_{\text{F}} = -58.7$ und -75.5 ppm , $\delta_{\text{P}} = 18.8$ und 11.8 ppm).

Die Entstehung des Komplexes $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**) ausgehend von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) kann möglicherweise durch eine oxidative Addition von B_2pin_2 und eine Wanderung der OBpin-Einheit zu dem Rhodiumatom initiiert werden, was die Bildung des Carben-Komplexes **A** zu Folge hätte (Abb. 127). Anschließend könnte durch Eliminierung von pinBOBpin der Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(=\text{CPhCF}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ (**B**) entstehen, an dem wiederum eine β -F-Eliminierungsreaktion stattfinden kann. Eine daran anschließende reduktive Eliminierung von FBpin würde in der Bildung des beobachteten Komplexes **77** resultieren. Alternativ kann im letzten Schritt das Fluoratom direkt zu der Metall-gebundenen Borylgruppe in dem Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(=\text{CPhCF}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ übertragen werden. In der Literatur sind einzelne Beispiele für eine Ligand-unterstützte C–F-Bindungsaktivierungsreaktion bekannt.^[69,123,124,127–129,142–145,188]

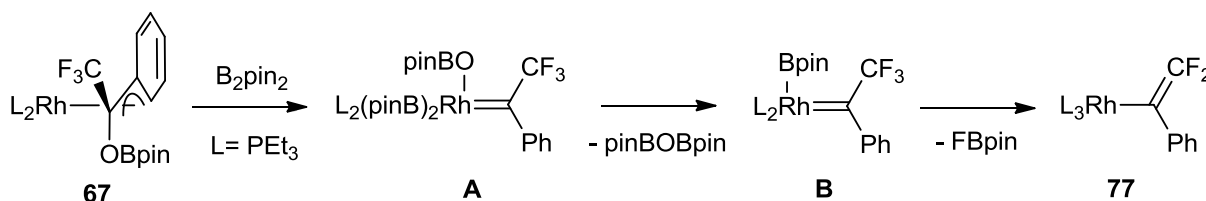


Abb. 127: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**) ausgehend von dem Benzyl-Komplex **67** und B_2pin_2 .

Die Reaktion des Aryl-Komplexes $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) mit B_2pin_2 in Cyclohexan liefert unter Regeneration des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) die zweifach borylierte Verbindung $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Bpin})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Bpin})$ (Abb. 128). Die Umsetzung erfolgt innerhalb von 16 Stunden bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ. Das gebildete Amin wurde mittels ^1H -, ^{11}B - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer GC-MS-Messung charakterisiert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum werden zwei Resonanzsignale bei $\delta = 28.9$ und 24.6 ppm beobachtet. Diese bestätigen das Vorliegen einer Arylboronsäureesterfunktion sowie einer Aminoboron-

säuregruppe. Die beiden Boronsäurepinacolestereinheiten erzeugen im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils Signale mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen.

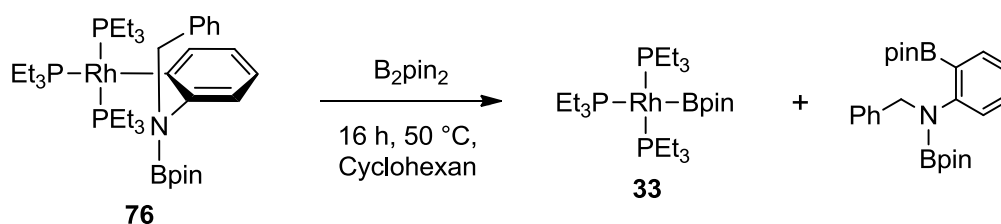


Abb. 128: Darstellung von $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Bpin})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Bpin})$ ausgehend von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph}))(\text{PEt}_3)_3\}]$ (**76**) und B_2pin_2 unter Regeneration des Boryl-Komplexes **33**.

Diese Reaktion von **76** ist grundsätzlich vergleichbar mit den in Abb. 58 dargestellten Umsetzungen der Komplexe $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) mit B_2pin_2 , die einen Zugang zu fluorierten Arylboronsäureestern ermöglichen. In diesem Fall ist ausgehend von *N*-Benzylidenanilin und B_2pin_2 keine katalytische Darstellung von $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Bpin})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Bpin})$ möglich. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass in Gegenwart von B_2pin_2 die Reaktion von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) zu $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph}))(\text{PEt}_3)_3\}]$ (**76**) nicht stattfindet. Die neuartige Verbindung $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Bpin})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Bpin})$ erscheint aber auf Grund der zwei unterschiedlichen Bpin-Einheiten und deren daraus resultierenden unterschiedlichen Reaktivitäten aus synthetischer Sicht von Interesse, um eine gezielte Funktionalisierung an den jeweiligen Positionen zu erreichen. Schlussendlich wird hierbei eine Borylierung in *ortho*-Stellung zu dem Amins substituent erzielt, die somit die Synthese eines in 2-Position funktionalisierten Anilin-Derivats erlaubt.

2.4.4 Aktivierung von weiteren C=X-Bindungen (X = C, O, N, S)

Im Kontext der Reaktivitätsstudien von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber ungesättigten Verbindungen stellen auch Substrate mit C–C-Mehrfachbindungen attraktive Reagenzien dar. Der Wunsch nach einem tiefer greifenden Verständnis für den mechanistischen Verlauf von Diborierungsreaktionen und einem Kenntnissgewinn über auftretende Nebenreaktionen sowie deren Ursachen sind die Motive für die Untersuchung der Reaktivität von **33** gegenüber *trans*-Stilben.

Es soll außerdem untersucht werden, inwiefern eine Aktivierung kleiner Substrate mit C=X-Bindungen (X = O, S, N) wie Kohlenstoffdioxid, Schwefelkohlenstoff oder Isocyanaten

mittels einer Reaktion unter Insertion in die Metall-Bor-Bindung möglich ist. Daher war geplant, Studien zu dem Reaktionsverhalten von dem Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber ebendiesen Heterocumulenen durchzuführen. Hierbei soll insbesondere der Fokus auf dem Mechanismus solcher Insertionsreaktionen liegen. Die Verwendung von Phenylisocyanaten könnte ferner Informationen darüber liefern, ob bevorzugt die Insertion der C=N- oder der C=O-Einheit eintritt.

Zu guter Letzt wurde das Reaktionsverhalten von **33** gegenüber Tetramethylthioharnstoff als Beispiel für ein Thioketon untersucht. Diese Studie soll die Arbeiten zu den Umsetzungen mit Ketonen und Iminen vervollständigen.

2.4.4.1 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber *trans*-Stilben

Obwohl Rhodiumboryl-Komplexe bekannt sind, existiert in der Literatur kein Beispiel für eine Reaktion mit einem Alken oder Alkin, die unter Insertion der C=C- bzw. C≡C-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung in der Bildung eines neuen Rhodium-Komplexes resultiert. Dies überrascht umso mehr, da bei metallkatalysierten Hydroborierungsreaktion Rhodium-Komplexe eine dominierende Rolle unter den Katalysatoren einnehmen. Bei der Hydroborierung kann aus mechanistischer Sicht sowohl eine Insertion der C=C- bzw. C≡C-Einheit in eine Metall-Wasserstoff- als auch in eine Metall-Bor-Bindung erfolgen (s. Kapitel "1.1.5.1 Hydroborierung"). Die Tatsache jedoch, dass rhodiumhaltige Katalysatoren keine guten Ergebnisse bei Diborierungsreaktionen liefern (s. Kapitel "1.1.5.2 Diborierung"), könnte darauf hindeuten, dass entweder die Insertion der C=C- bzw. C≡C-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung nicht begünstigt ist oder dass diese zwar eintritt, aber Nebenreaktionen zur Bildung ungewünschter Produkte führen.

Baker *et al.* postulierten im Jahre 1993 für die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bcat})_2(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (**5**) mit 4-Vinylanisol eine anfängliche Insertion des Alkens in die Rh–B-Bindung unter Bildung eines η^3 -koordinierten Benzyl liganden. Der so möglicherweise entstehende Komplex $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-CH}(\text{CH}_2\text{Bcat})\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OMe}\}(\text{Bcat})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ könnte zum einen eine reduktive Eliminierungsreaktion unter Bildung des Diborierungsproduktes eingehen und zum anderen in einem β -H-Eliminierungsschritt unter Bildung des Produktes einer dehydrogenativen Borylierungsreaktion reagieren. Letzterer Reaktionsweg würde weitere Folgereaktionen bedingen.^[63,186]

Eigene Arbeiten zeigen, dass bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Styrol der Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und der Vinylboronsäureester (*E*)-PhCH=CHBpin als Produkte hervorgehen (s. Kapitel "2.4.1.2 Reaktivität von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber Ketonen").

Daher wurde eine dem Insertionsreaktionsschritt folgende β -H-Eliminierungsreaktion postuliert. Zur Stabilisierung von Insertionsreaktionsprodukten haben sich im Rahmen dieser Arbeit aromatische Systeme bewährt. Aus diesem Grund wurde *trans*-Stilben als Substrat zur Untersuchung der Reaktivität von **33** gegenüber Olefinen gewählt.

Der Boryl-Komplex **33** reagiert mit äquimolaren Mengen an *trans*-Stilben bei Raumtemperatur in Me_6Si_2 innerhalb von fünf Stunden unter Bildung des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) und der Freisetzung von PEt_3 (Abb. 129).

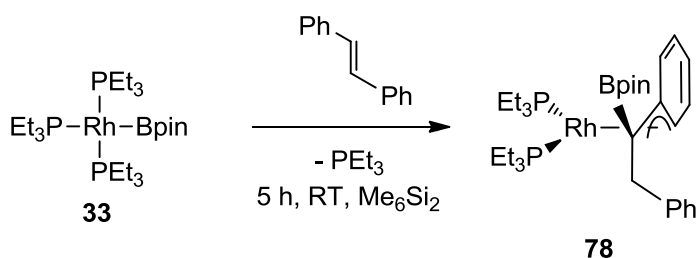


Abb. 129: Darstellung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und *trans*-Stilben.

Die Verbindung **78** ist in Lösung relativ instabil, sodass nach einem Tag bei Raumtemperatur eine beginnende Umsetzung zu einem unbekannten Produkt NMR-spektroskopisch beobachtet wird. Diese kann durch Lagerung der Lösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ unterbunden werden. Die Charakterisierung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) erfolgte mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **78** zeigt auf Grund der Inäquivalenz der Phosphanliganden zwei Resonanzsignale jeweils in Form eines Dubletts von Dubletts, die eine chemische Verschiebungen von $\delta = 25.0$ und 23.7 ppm aufweisen. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten werden zu $J_{\text{Rh,P}} = 242$ und 177 Hz bestimmt und ähneln denen, die für die η^3 -Benzyl-Komplexe $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**), $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) und $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) ermittelt wurden. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{P,P}} = 39$ Hz. Diese Daten weisen auf das Vorliegen einer Rhodium(I)-Verbindung hin, bei der die Phosphanliganden eine *cis*-Anordnung einnehmen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erzeugt **78** ein Resonanzsignal bei $\delta = 30.5$ ppm, dessen chemische Verschiebung für einen Organoboronsäureester typisch ist. Für eine Alkylboronsäurepinacolesterfunktion ist das Resonanzsignal – wie im Falle des Komplexes $[\text{Rh}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}(\text{Bpin})\text{-}\eta^2\text{-C}(\mu\text{-S})\}(\text{PEt}_3)_2]_2$ (**63**, $\delta = 30.5$ ppm) – jedoch leicht in Richtung Hochfeld verschoben. Die Signale bei $\delta = 7.49$, 7.17 , 6.89 , 6.72 und 6.37 ppm im ^1H -NMR-

Spektrum lassen sich anhand von ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC- sowie APT-Experimenten den Wasserstoffatomen des koordinierten Rings zuordnen, während die Resonanzsignal bei $\delta = 7.63$, 7.17 und 7.06 ppm im Integralverhältnis von $2 : 2 : 1$ durch die aromatischen Protonen der Phenylgruppe erzeugt werden. Die diastereotopen Wasserstoffatome der benzyliischen CH_2 -Gruppe führen zu zwei Resonanzsignalen bei $\delta = 4.36$ und 3.74 ppm, die jeweils u. a. eine Wasserstoff-Wasserstoff-Kopplung mit einer Konstante von $J_{\text{H,H}} = 16$ Hz aufweisen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigt überdies ein breites Signal bei $\delta = 44.8$ ppm die Bildung einer C–B-Bindung und ein Signal bei $\delta = 39.2$ ppm die Bildung der benzyliischen CH_2 -Einheit.

Die Molekülstruktur des Komplexes **78** im Festkörper kann durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Geeignete rote Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **78** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Der η^3 -Benzyl-Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 130 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 16. Die Struktur zeigt für das Rhodiumatom eine annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, bei der die Koordinationspolyederecken von den Atomen P1, P2, C14 und C28 besetzt sind. Dabei wird von den Phosphoratomen mit dem Rhodiumatom ein Winkel von $95.52(4)^\circ$ eingeschlossen. Der C14-Rh1-C28-Winkel beträgt hingegen $66.13(19)^\circ$. Die Abstände zwischen dem Rhodiumatom und den Kohlenstoffatomen der η^3 -Einheit liegen bei $2.200(3)$ Å

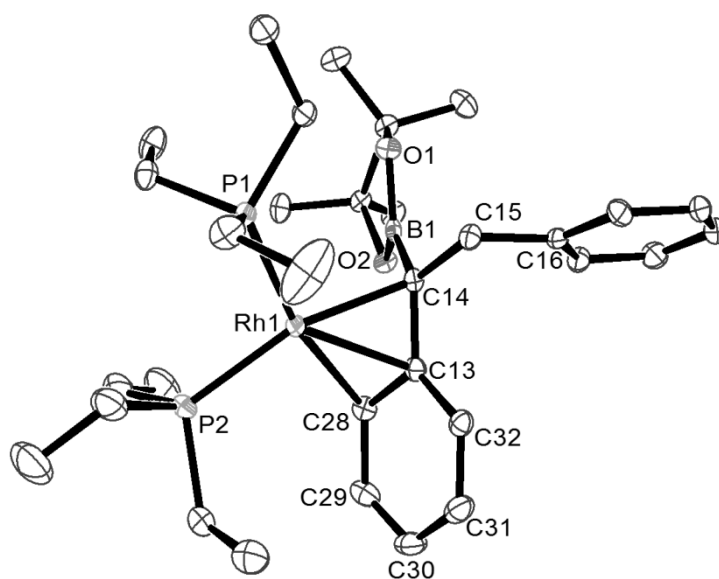


Abb. 130: Molekülstruktur von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C14	2.200(3)	C14-Rh1-P1	100.78(9)
Rh1-C13	2.233(4)	C13-Rh1-P1	134.99(9)
Rh1-C28	2.350(4)	C28-Rh1-P1	165.22(9)
Rh1-P1	2.2398(9)	C14-Rh1-P2	163.68(9)
Rh1-P2	2.2711(10)	C13-Rh1-P2	126.32(9)
B1-C14	1.546(5)	C28-Rh1-P2	97.72(9)
C13-C14	1.447(5)	P1-Rh1-P2	95.52(4)
C14-C15	1.523(5)	C13-C14-Rh1	72.2(2)
C15-C16	1.526(5)	C13-C14-B1	120.5(3)
C13-C28	1.427(5)	C13-C14-C15	117.7(3)
C13-C32	1.433(5)	C13-C28-Rh1	67.4(2)
C28-C29	1.422(5)	C14-Rh1-C28	66.19(13)
C29-C30	1.356(6)	C15-C14-B1	115.2(3)
C30-C31	1.412(6)	C28-C13-C14	119.9(3)
C31-C32	1.373(5)	C28-C13-C32	116.1(3)
		C32-C13-C14	123.7(3)

(Rh1-C14), 2.233(4) Å (Rh1-C13) sowie 2.350(4) Å (Rh1-C28) und weichen somit nur unwesentlich von den Längen in den Komplexen $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) und $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ ^[260] ab. Die Aufhebung der Delokalisierung in dem Ring, der aus den Kohlenstoffatomen C13, C28, C29, C30, C31 und C32 besteht, wird anhand der kurzen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände C28-C29 (1.356(6) Å) und C31-C32 (1.373(5) Å) ersichtlich. Im Gegensatz dazu sind die Abstände der C14-C13- und der C13-C28-Bindungen mit 1.447(5) und 1.427(5) Å länger. Der B1-C14-Abstand liegt mit 1.546(5) Å in einem typischen Bereich für Kohlenstoff-Bor-Bindungslängen in Boronsäuren und deren Estern (1.55 - 1.59 Å).^[232]

Ein möglicher Mechanismus für die Entstehung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) ist in Abb. 131 gezeigt. Es erscheint plausibel, dass zunächst die C=C-Einheit von *trans*-Stilben in die Rhodium-Bor-Bindung von **33** unter Bildung der Spezies **A** inseriert, wobei eine neue B–C-Bindung generiert wird. Ein anschließender β -H-Eliminierungsreaktionsschritt führt zu der Bildung des Hydrido-Komplexes **40** und $\text{PhCH}=\text{CPh}(\text{Bpin})$, welches vermutlich abermals in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung von **40** inseriert. Dadurch bildet sich die Spezies **B**, aus der wiederum unter Phosphandissoziation **78** hervorgeht. Eine analoge Abfolge an Insertions-, β -H-Eliminierungs- und erneutem Insertionsreaktionsschritt wurde für die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Acetophenon (Abb. 102) postuliert.

Überraschend ist, dass ausgehend von Spezies **B** – aber nicht ausgehend von Verbindung **A** – die Bildung eines stabilen Produkts durch eine η^3 -Koordination unter Phosphandissoziation erfolgt, obwohl **B** zwei Wasserstoffatome am β -Kohlenstoffatom besitzt. Somit scheint $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) in Relation zu dem ausgehend von **A** potentiell möglichen η^3 -Benzyl-Komplex $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{CH}(\text{Bpin})\text{Ph}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ in einer thermodynamischen Senke zu liegen.

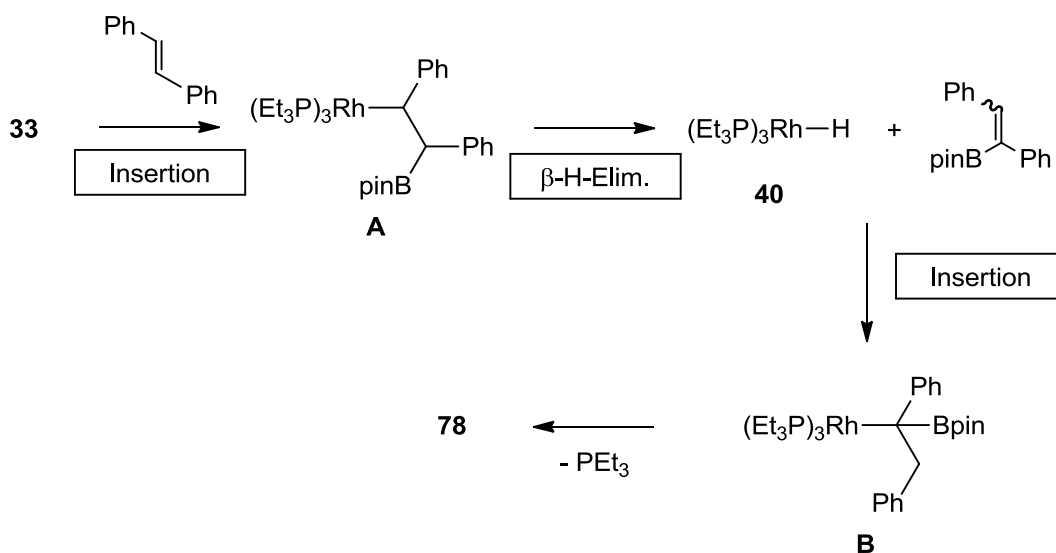


Abb. 131: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und *trans*-Stilben.

Im Hinblick auf die Diborylierungsreaktion von Alkenen wurde $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) in Me_6Si_2 mit B_2pin_2 umgesetzt. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wird die Bildung des Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) zu 80 % laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet.²⁷ Jedoch kann weder NMR-spektroskopisch noch mittels einer GC-MS-Messung die Bildung eines zweifach borylierten Styrol-Derivats nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz zeigt die Bildung des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**), dass eine Insertion eines Alkens in eine Rhodium-Bor-Bindung möglich ist und untermauert die Hypothese, dass dieser Schritt in Rhodium-katalysierten Umsetzung von Alkenen mit Diboranen erfolgt sowie dass es auf Grund von β -H-Eliminierungsreaktionen zur Bildung von Nebenprodukten kommt.

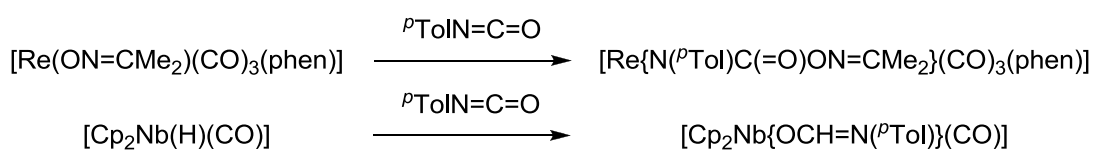
Es sei angemerkt, dass es im Gegensatz dazu mit dem Kupferboryl-Komplex $[(\text{IPr})\text{Cu}(\text{Bpin})]$ möglich ist, beispielsweise das Insertionsprodukt $[(\text{IPr})\text{Cu}\{\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})(\text{Bpin})\}]$ der

²⁷ Weiterhin werden geringe Mengen des unbekannten Produktes, das bei Lagerung bei Raumtemperatur gebildet wird (s. o.), detektiert.

regioselektiven Reaktion mit *trans*-Stilben zu isolieren und zu charakterisieren.^[108] Eine Erwärmung der Lösung auf 70 °C initiiert jedoch eine Umlagerung der β -Boroalkyl- zu α -Boroalkyl-Komplexen, die gemäß der experimentellen Studien von Sadighi *et al.* über einen β -H-Eliminierungsschritt und die intermediäre Bildung eines Kupferhydrido-Komplexes mit einem η^2 -Alkenliganden verläuft. Es ist bekannt, dass Alkyl-Komplexe mit einer d^{10} -Konfiguration, die bei Kupfer(I)-Verbindung vorliegt, – im Vergleich zu denen von Metallen, die nur teilweise gefüllte d-Orbitale besitzen, – weniger zu β -H-Eliminierungsreaktionen tendieren.

2.4.4.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) gegenüber Phenylisocyanat

Isocyanate erscheinen aus zweierlei Gründen vielversprechende Substrate für Insertionsreaktionen zu sein. Zum einen können Reaktionsstudien mit Isocyanaten auf Grund der Anwesenheit einer C=O- und einer C=N-Einheit möglicherweise Aufschluss über eine eventuelle Bevorzugung der Insertion einer dieser beiden Struktur motive geben. In den Kapiteln "2.4.1 Aktivierung von C=O-Bindungen" und "2.4.2 Aktivierung von C=N-Bindungen" wurde bereits demonstriert, dass sowohl C=O- als auch C=N-Insertionsreaktionen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen möglich sind. Darüber hinaus kann die Verwendung von Isocyanaten auf Grund ihres isoelektronischen Charakters zu CO₂, dessen Aktivierung anzustreben ist, wichtige Erkenntnisse liefern. Im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid sind Isocyanate allerdings relativ leicht zur Reaktion zu bringen. Häufig werden sie in der Synthesechemie in Additionsreaktionen eingesetzt. Eine Insertion der N=C- oder C=O-Einheit von Arylisocyanaten konnte bereits bei einigen Metallkomplexen beobachtet werden. Beispielsweise reagieren Rhenium- oder Niob-Komplexe unter Insertion der ungesättigten organischen Verbindung in die Metall-Element-Bindung. Dabei kann wie bei der in Abb. 132 gezeigten Reaktion^[469–471] eines Rhenium-Komplexes eine formale Insertion der N=C-Einheit von Tolylisocyanat eintreten. Die in diesem Fall resultierende Rhenium-Stickstoff- und



phen = Phenanthrolin

Abb. 132: Ausgewählte Beispiele für Insertionsreaktionen von Arylisocyanaten, bei denen die N=C- oder die C=O-Einheit in eine Metall-Element-Bindung inseriert.^[469–471]

Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist unter Berücksichtigung des "Hard and Soft Acids and Bases"-Konzepts plausibel.^[469,470] Bei der Reaktion des Niobhydrido-Komplexes mit einem Tolylisocyanat (Abb. 132) wird hingegen unter formaler Insertion der C=O-Einheit eine Metall-Sauerstoff-Bindung gebildet.^[471] Insgesamt finden sich solche Reaktionen nicht oft in der Literatur, insbesondere selektive Umsetzungen sind rar. Zu beachten ist, dass mit Isocyanaten häufig Reaktionen in der Ligandensphäre eintreten.

An Komplexen der frühen Übergangsmetalle sind außerdem Reaktionen mit Arylisocyanaten bekannt, bei denen formal das Metallatom in die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung inseriert, was zur Bildung von Imido-Komplexen führt. Das entstehende Kohlenstoffmonoxid kann an dem Metallkomplex koordinieren oder freigesetzt werden, wie die Beispiele in Abb. 133 aufzeigen.^[472-477] Die Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen gegenüber Isocyanaten wurde bis jetzt nicht untersucht.^[478]

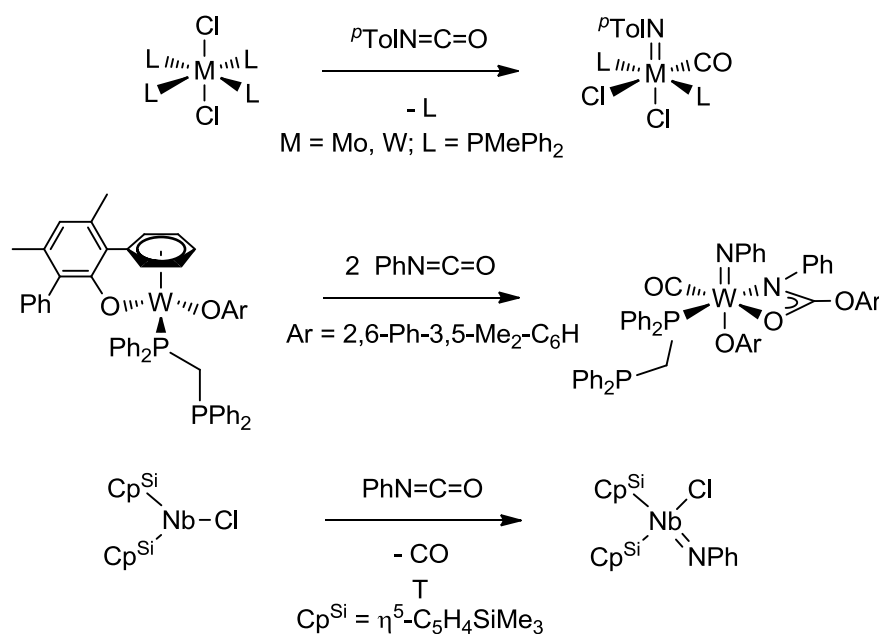


Abb. 133: Ausgewählte Beispiele für Reaktionen von Arylisocyanaten, bei denen die C=N-Bindung gespalten wird.^[472-477]

Der Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen an Phenylisocyanat bei Raumtemperatur in Me_6Si_2 instantan. Dabei geht der Komplex *trans*- $[\text{Rh}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**79**) als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 85 % unter Freisetzung von PEt_3 hervor (Abb. 134). Der Komplex **79** wurde mittels ^1H -, ^{11}B -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **79** weist ein Dublettsignal bei $\delta = 21.8$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungs-

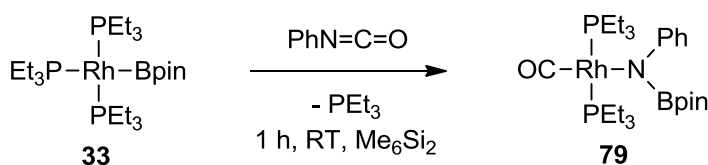


Abb. 134: Darstellung von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und Phenylisocyanat.

konstante von $J_{\text{Rh,P}} = 132$ Hz auf, was mit der Bildung eines quadratisch-planaren Rhodium(I)-Carbonyl-Komplexes der allgemeinen Form *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt₃)₂] in Einklang steht.^[122,456,479–482] Ein Signal bei $\delta = 24.3$ ppm im ¹¹B-NMR-Spektrum bestätigt die Bildung des borylierten Amidoliganden N(Ph)Bpin. Eine solche chemische Verschiebung wird im Allgemeinen für NBpin-Struktureinheiten beobachtet (s. Kapitel "2.3 N-H-AKTIVIERUNG" und "2.4.2 Aktivierung von C=N-Bindungen").^[418,429,430] Im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können neben den Signalen, die durch die Ethylgruppen der Phosphanliganden erzeugt werden, Signale im aromatischen Bereich detektiert werden, die sich der Phenylgruppe zuordnen lassen. Weiterhin zeigt das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum ein Signal in Form eines Dubletts von Triplets bei $\delta = 192.5$ ppm, das dem Carbonyl-Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Die Verschiebung ist typisch für solche Carbonyl-Komplexe (Vgl.: *trans*-[Rh(4-C₅NF₄)(CO)(PEt₃)₂]: $\delta = 194.4$ ppm,^[122] *trans*-[Rh(Me)(CO)(PEt₃)₂]: $\delta = 192.7$ ppm^[479]). Das Aufspaltungsmuster lässt sich durch eine Kopplung zu dem Rhodium-zentralatom ($J_{\text{Rh,C}} = 67$ Hz) und den beiden Phosphoratomen der *cis*-ständigen PEt₃-Liganden ($J_{\text{P,C}} = 17$ Hz) erklären. Die Größe der Kopplungskonstanten ist z. B. vergleichbar mit denen, die für die Komplexe *trans*-[Rh(4-C₅NF₄)(CO)(PEt₃)₂] ($J_{\text{Rh,C}} = 59$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 18$ Hz)^[122] und *trans*-[Rh(Me)(CO)(PEt₃)₂] ($J_{\text{Rh,C}} = 57$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 14$ Hz)^[456] bestimmt wurden. Im IR-Spektrum von **79** findet sich eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1944$ cm⁻¹. Diese liegt im charakteristischen Bereich für CO-Streckschwingungen in Rhodium(I)-Carbonyl-Komplexen.^[122,458,479–481]

Durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse konnte die Molekülstruktur von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) im Festkörper bestimmt werden. Geeignete gelbe Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **79** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden. Der Carbonyl-Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*1. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die sich nur geringfügig in ihren Bindungslängen und -winkeln unterscheiden. Daher ist nur eine der beiden Molekülstrukturen im Festkörper in Abb. 135 dargestellt und wird im Folgenden

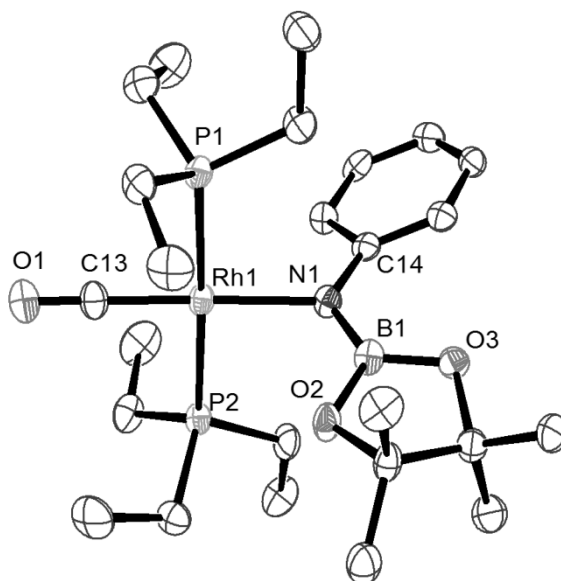


Abb. 135: Molekülstruktur von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen nur eines abgebildet ist.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) (Die Daten des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküls sind den gezeigten Werten sehr ähnlich.)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C13	1.797(6)	C13-Rh1-N1	178.7(2)
Rh1-N1	2.114(4)	C13-Rh1-P1	89.2(2)
Rh1-P1	2.3284(14)	N1-Rh1-P1	91.23(13)
Rh1-P2	2.3128(15)	C13-Rh1-P2	88.4(2)
N1-B1	1.399(8)	N1-Rh1-P2	91.22(13)
O2-B1	1.409(8)	P1-Rh1-P2	177.28(6)
O3-B1	1.394(7)	B1-N1-Rh1	117.9(4)
C13-O1	1.162(7)	O1-C13-Rh1	179.5(6)
N1-C14	1.398(7)	B1-N1-C14	122.4(5)
		Rh1-N1-C14	119.5(3)

diskutiert. Tabelle 17 zeigt eine Auswahl an Bindungslängen und -winkeln. Die Struktur weist für das Rhodiumatom eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf, bei der die Koordinationspolyederecken von den Atomen P1, P2, C13 und N1 besetzt sind. Dabei wird von den Phosphoratomen mit dem Rhodiumatom ein Winkel von 177.28(6)° eingeschlossen. Der C13-Rh1-N1-Winkel liegt bei 178.7(2)°. Die Rhodium-Carbonyl-Einheit in **79** weicht kaum von der linearen Anordnung ab (O1-C13-Rh1-Winkel: 179.5(6)°). Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden und dem Rhodiumatom von

1.797(6) Å und die C13-O1-Bindungslänge von 1.162(7) Å sind vergleichbar mit den Werten von *trans*-[Rh(4-C₅NF₄)(CO)(PEt₃)₂] (C-Rh: 1.8494(16) Å, O-C: 1.144(2) Å)^[122] bzw. *trans*-[Rh(NCS)(CO)(PEt₃)₂] (C-Rh: 1.775(6) Å, O-C: 1.157(8) Å)^[483]. Die Rhodium-Stickstoff-Bindungslänge ist mit 2.114(4) Å im Vergleich zu der in den Komplexen²⁸ [Rh{N(SiMePh₂)₂}(PEt₃)₂] (Rh-N: 2.052(2) Å),^[484] [Rh{N=CPh₂}(PEt₃)₃] (**73**, Rh-N: 2.039(2) Å)^[312] und *trans*-[Rh(Cl)₂(py)(L)] (L = Bis(4-methyl-2-(1*H*-pyrazol-1-yl)phenyl)-amido; Rh-N: 2.013(2) Å)^[485] trotz des CO-Liganden als starker π -Akzeptor in *trans*-Stellung aufgeweitet. Die Bindungsverlängerung kann die Folge der Konkurrenz zwischen dem Metall- und dem Boratom um die π -Elektronendichte des Stickstoffatoms sein.

Im Rahmen von mechanistischen Studien wurde der Reaktionsverlaufs der Bildung von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) ausgehend von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und Phenylisocyanat in Toluol-d₈ bei verringerter Temperatur untersucht. Bei -60 °C wird u. a die intermediäre Bildung eines unbekannten Rhodium(I)-Komplexes (**80**) nachgewiesen, der sich bei einer Temperaturen von -40 °C zu **79** umsetzt. Die Verbindung **80** erzeugt im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zwei Resonanzen im Integralverhältnis von 1 : 2. Das Phosphoratom des zu einem anionischen Liganden *trans*-ständigen Phosphanliganden erzeugt ein Resonanzsignal bei δ = 19.7 ppm mit einer Dublett von Triplett-Aufspaltung. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz. Für die Phosphoratom der Phosphanliganden, die sich in einer *trans*-Orientierung gegenüber stehen, kann ein Resonanzsignal in Form eines Dubletts von Dubletts bei δ = 17.2 ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 150$ Hz detektiert werden. Die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{P,P}} = 40$ Hz. Die Kopplungskonstanten sowie das Aufspaltungsmuster bestätigen das Vorliegen eines quadratisch-planaren Rhodium(I)-Komplexes. Grundsätzlich sind durch eine Insertion der Kohlenstoff-Element-Doppelbindung von Phenylisocyanat in die Rh-B-Bindung von **33** die vier in Abb. 136 dargestellten Intermediate denkbar. Eines davon ist vermutlich die Verbindung **80**. Anhand eines Vergleichs mit den chemischen Verschiebungen der ³¹P{¹H}-NMR-Signale von literaturbekannten Amido- und Alkoxy-Komplexen der Form [Rh(X)(PEt₃)₃] (X = NR¹R², OR mit R = H oder organischer Rest)^[69,83,445,468,484] kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Verbindung **80** um die Spezies **B** und **D** handelt.

Die Entstehung des Komplexes **79** ausgehend von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) ist vermutlich auf eine formale Insertion der N=C-Einheit des Phenylisocyanats in die Rhodium-Bor-Bindung

²⁸ Für den über Amido-Liganden verbrückten dinuklearen Rhodium-Komplex [Rh{ μ -N(H)^{*p*}Tol}(PEt₂Ph)₂]₂ wurde ein Rhodium-Stickstoff-Abstand von 2.15546(19) Å ermittelt.^[484]

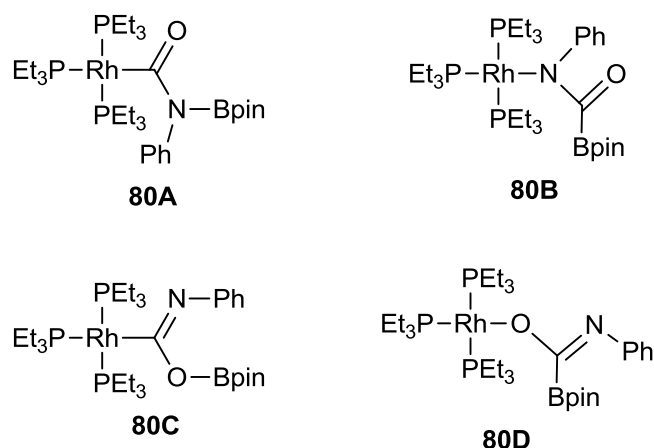


Abb. 136: Mögliche Intermediate bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Phenylisocyanat, wobei entweder die $\text{N}=\text{C}$ - (Spezies **A**, **B**) oder die $\text{C}=\text{O}$ -Einheit (Spezies **C**, **D**) insertiert bzw. bei der entweder eine $\text{Rh}-\text{C}$ - (Spezies **A**, **C**) oder eine $\text{C}-\text{B}$ -Bindung (Spezies **B**, **D**) generiert wird.

zurückzuführen. Aus mechanistischer Sicht erscheint die intermediäre Bildung der Spezies **80A** mit einer $\text{Rh}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{B}$ -Struktureinheit plausibel, die durch eine anschließende $\alpha\text{-N}(\text{Ph})\text{Bpin}$ -Eliminierung zur Bildung eines Metall-gebundenen Amidoliganden und eines Carbonylliganden unter Eliminierung eines Phosphanliganden führt (Abb. 137). Es ist jedoch daher nicht zwingend notwendig, dass es sich bei der Verbindung **80** um die Spezies **80A**

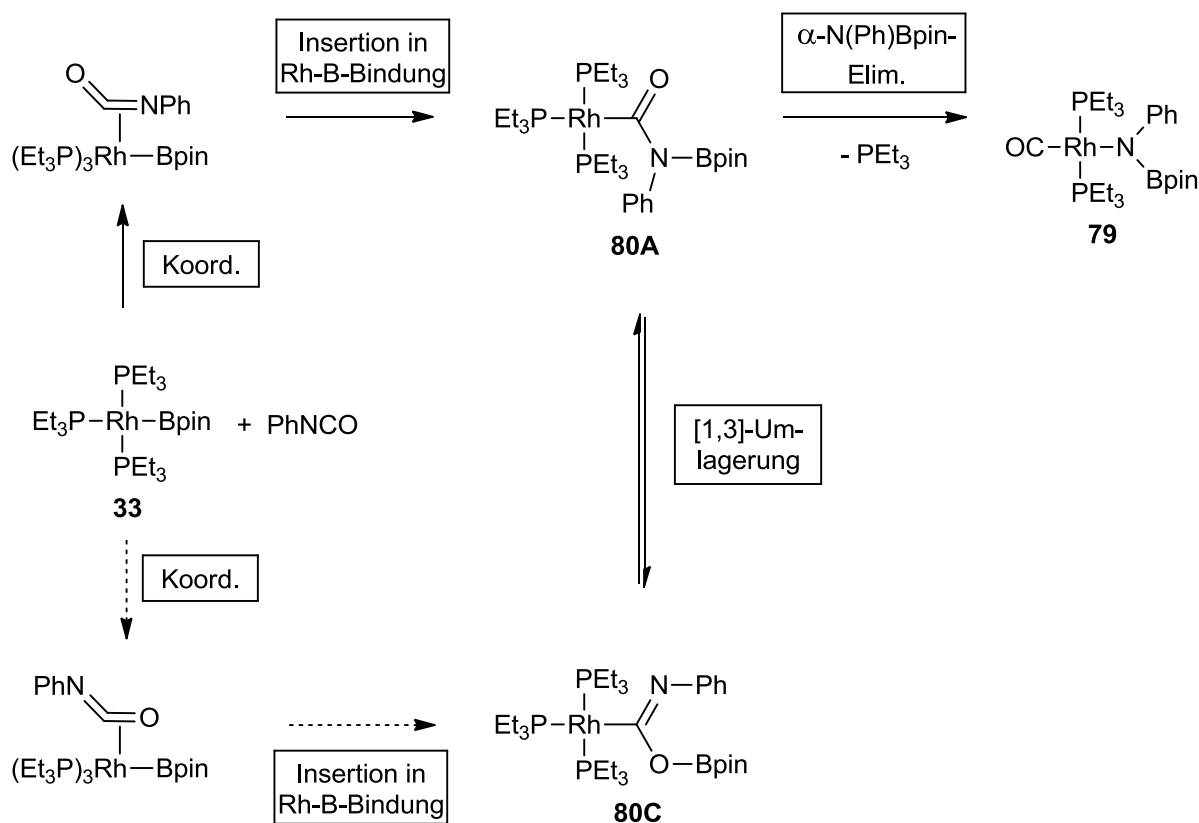


Abb. 137: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von *trans*- $[\text{Rh}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**79**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und PhNCO via Intermediat **80**.

handelt. Alternativ könnte sich zunächst auf Grund der hohen Oxophilie des Bors die Spezies **80C** mit einer O–B-Bindung bilden, die wiederum detektiert wird, wenn deren Umwandlung zu der Spezies **80A** beispielsweise im Vergleich zu der anschließenden, postulierten α -N(Ph)Bpin-Eliminierungsreaktion langsam verläuft.

Um welches Intermediat es sich somit bei der Verbindung **80** handelt, kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten nicht entschieden werden. Insgesamt unterstützt allerdings die Beobachtung der Verbindung **80** die Annahme, dass bei der Reaktion von **33** mit Heterocumulenen – im Gegensatz zu der Reaktion mit den Kupfer(I)-Boryl-Komplexen (Vgl. Abb. 12 und Abb. 139) – eine Insertion der C=X-Einheit (X = O, N) in der Weise erfolgt, dass einleitend eine X–B-Bindung generiert wird.

Die Reaktion von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit Phenylisocyanat beinhaltet sowohl die formale Insertion der C=N-Bindung in eine Metall-Bor-Bindung, als auch eine formale Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung und somit beide einleitend erörterten, literaturbekannten Reaktionsarten.

2.4.4.3 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber CO₂

Die Aktivierung bzw. Reduktion von Kohlenstoffdioxid ist von besonderem Interesse, da CO₂ in großen Mengen zur Verfügung steht und somit als günstiger C₁-Baustein verwendet werden könnte. Dass CO₂ in M–X-Bindungen (X = C, H, N, O, P, Si) insertiert, findet sich häufiger in der Literatur, die Spaltung der OC=O-Bindung ist jedoch auf Grund ihrer Stärke schwieriger.^[486] Ein Ansatz in der homogenen Katalyse zur Aktivierung und Funktionalisierung von CO₂ beinhaltet die Verwendung von borhaltigen Verbindungen. Dieser Ansatz nutzt die Bildung von stabilen O–B-Bindungen als Triebkraft aus. Guan *et al.* gelang im Jahre 2010 die katalytische Hydroborierung von CO₂ zu einem Borsäuremethylester unter Verwendung von HBcat im Überschuss und von katalytischen Mengen eines Nickelhydrido-Komplexes mit einem Pinzettenliganden (Abb. 138).^[487,488] Bei der Reaktion werden äquimolare Mengen catBOBcat generiert. Die Bildung analoger Produkte konnten Sabo-Etienne *et al.* bei der Umsetzung von CO₂ mit HBpin in Gegenwart von [Ru(H)₂(H₂)₂(PCy₃)₂] beobachten, ferner wiesen die Forscher intermediär gebildete borylierte organische Verbindungen nach.^[453,489] Für beide Beispiele wird eine Insertion des Kohlenstoffdioxids in die Metall-Hydrid-Bindung postuliert. Eine solche Reduktion von CO₂ mit einem Boran ist allerdings auch mit einem Organokatalysator wie 1-Bcat-2-PPh₂-C₆H₄ möglich.^[490]

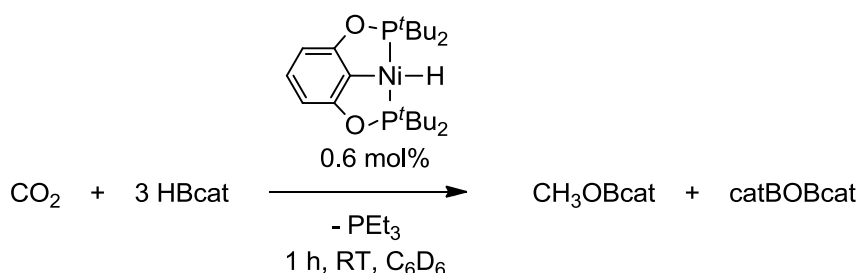


Abb. 138: Nickel-katalysierte Reduktion von CO_2 mit Boran.^[487,488]

Kupfer(I)-Boryl-Komplexe katalysieren die Reduktion von CO_2 zu CO mit B_2pin_2 unter Bildung von pinBOBpin (Abb. 12).^[42] Stöchiometrische Untersuchungen sowie theoretische Studien deuten darauf hin, dass im Anschluss an eine η^2 -Koordination des Kohlenstoffdioxids dessen Insertion in die Cu-B -Bindungen unter Generierung einer Cu-O-C(=O)-B -Einheit und eine Borylgruppen-Wanderung von dem Kohlenstoffatom zu dem Metall-gebundenen Sauerstoffatom unter Eliminierung von CO stattfinden (Abb. 139). Die Regeneration der aktiven Spezies erfolgt mit B_2pin_2 in einem σ -Bindungsmetatheseschritt.^[44]

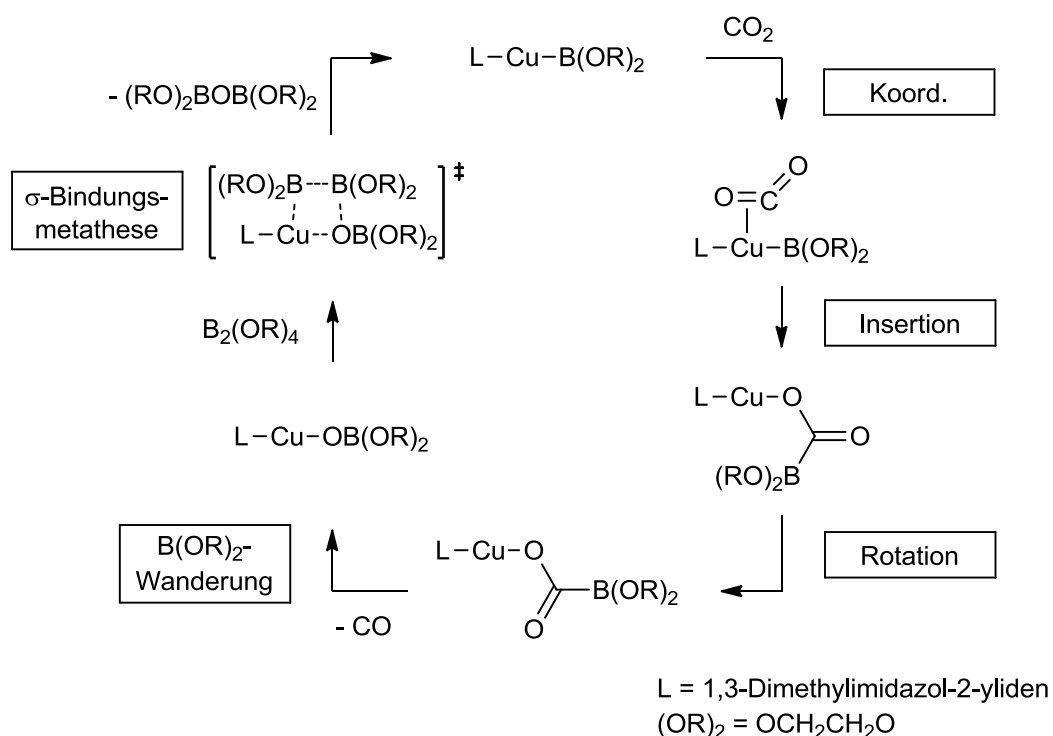


Abb. 139: Auf DFT-Rechnungen basierender Mechanismusvorschlag für die Kupfer(I)-katalysierte Reduktion von CO_2 mit Diboran an einem Modellkomplex.^[44]

Im Anbetracht der hohen Oxophilie des Bors und unter Berücksichtigung dieser in der Literatur beschriebenen Ergebnisse sowie der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit

PhNCO erscheint die Untersuchung der Reaktivität des Boryl-Komplexes **33** gegenüber CO₂ vielversprechend.

Bei der Reaktion von CO₂ mit dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** in Me₆Si₂ oder Cyclohexan verfärbt sich die Lösung von orange-rot zu gelb. Die Umsetzung ist innerhalb einiger Minuten vollständig. Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen weisen auf die Bildung des Komplexes *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) sowie die Freisetzung von PEt₃ hin (Abb. 140). Durch die Verwendung von ¹³C-markiertem Kohlenstoffdioxid ist der isotopologe Komplex *trans*-[Rh(OBpin)(¹³CO)(PEt₃)₂] (**81**-¹³C) zugänglich.

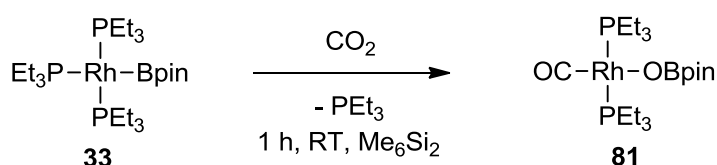


Abb. 140: Darstellung von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und CO₂.

Die Verbindung **81** ist nur in Anwesenheit von PEt₃ stabil, sodass eine Isolierung nicht möglich ist. Auf Grund von Wasserspuren im verwendeten Kohlenstoffdioxid finden sich außerdem kleine Mengen des Hydrido-Komplexes [Rh(H)(CO)(PEt₃)₃]^[479], der anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert wurde. Bei der Darstellung des isotopologen Komplexes **81**-¹³C ist auf Grund der höheren Reinheit des ¹³CO₂ der Anteil an [Rh(H)(CO)(PEt₃)₃] wesentlich geringer. Die Charakterisierung von **81** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung in Toluol-d₈ zeigt bei Raumtemperatur lediglich ein sehr breites Resonanzsignale bei δ = 28 - 22 ppm (Abb. 141). Eine Verringerung der Messtemperatur führt zu der Detektion zweier Signale. Bei -70 °C erzeugt **81** ein Signal in Form eines Dubletts bei δ = 24.5 ppm und freies Phosphan ein scharfes Singulettsignal bei δ = -22.1 ppm. Die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von **81** wird zu J_{Rh,P} = 124 Hz bestimmt. Diese Kopplungskonstante sowie die chemische Verschiebung von **81** ähneln denen, die für die quadratisch-planaren Rhodium(I)-Carbonyl-Komplexe *trans*-[Rh(4-C₅NF₄)(CO)(PEt₃)₂] (δ = 21.8 ppm, J_{Rh,P} = 124 Hz)^[122], *trans*-[Rh(OAc)(CO)(PEt₃)₂] (δ = 25.3 ppm, J_{Rh,P} = 126 Hz)^[482] und *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**, δ = 21.8 ppm, J_{Rh,P} = 132 Hz) ermittelt wurden.

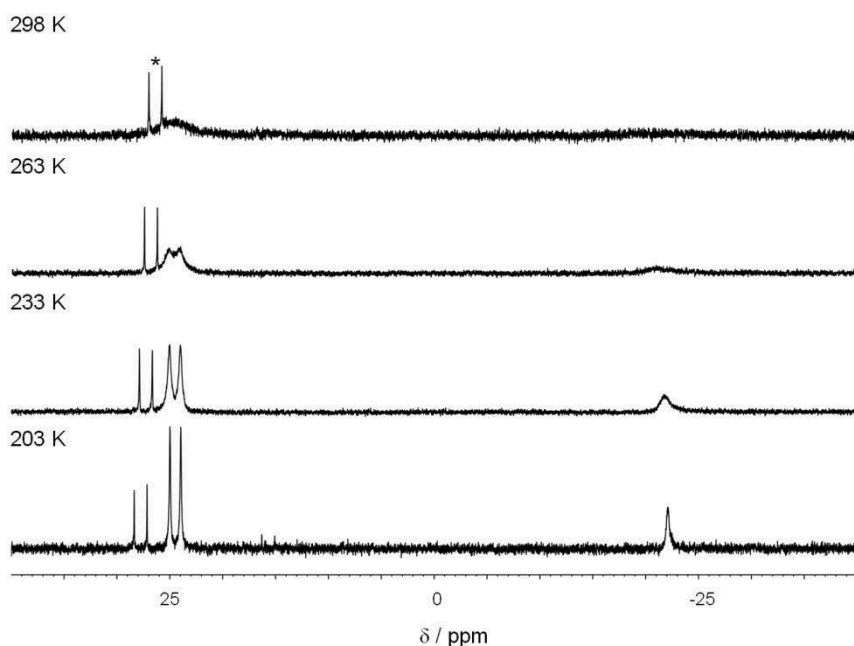


Abb. 141: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) und PEt₃ in Toluol-d₈ bei verschiedenen Temperaturen (*: [Rh(H)(CO)(PEt₃)₃]).

Die Breite der Signale von **81** und PEt₃ bei Raumtemperatur weist auf eine Gleichgewichtsreaktion hin. Da keine Verschiebung der Signale auftritt, sind der Ausgangs- und der Endzustand des dynamischen Gleichgewichts äquivalent. Es kann somit auf einen intramolekularen Austausch der Phosphanliganden geschlossen werden, der in Gegenwart von freiem Phosphan erfolgt.^[491,492] Mechanistisch verläuft dieser daher vermutlich assoziativ unter Bildung der Spezies [Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₃], die nicht detektiert wird (Abb. 142).

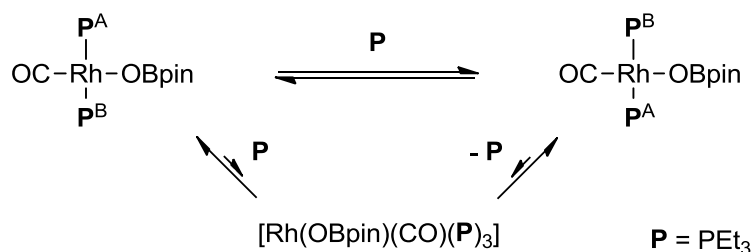


Abb. 142: Intramolekulare Dynamik in *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**).

Im ^1H -NMR-Spektrum bei -70 °C werden zwei Signalsätze für die Protonen der gebundenen Phosphanliganden und des freien Phosphans detektiert, die sich teilweise überlagern. Auf die Bildung einer Boratogruppe weist ein Signal bei $\delta = 21.0$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum hin. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **81** zeigt u. a. ein Signal in Form eines Dubletts bei $\delta = 192.1$ ppm, das anhand der für Rhodiumcarbonyl-Komplexe typischen Verschiebung dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden zugeordnet werden kann. Die Rhodium-Kohlenstoff-

Kopplungskonstante hat einen für metallgebundene Kohlenstoffatome charakteristischen Wert von $J_{\text{Rh,C}} = 67$ Hz. Dass auch bei -90 °C keine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung beobachtet wird, kann in dem dynamischen Verhalten begründet liegen. Für den Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_3]^{[479]}$ wurde ebenfalls keine Kopplung zwischen dem Kohlenstoff- und den Phosphoratomen der *cis*-ständigen Phosphanliganden beobachtet. Das Resonanzsignal von **81**- ^{13}C im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist jedoch bei -90 °C im Vergleich zu dem von **81** eine zusätzliche Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen mit einer Konstante von $J_{\text{C,P}} = 15$ Hz auf, was mit einer *cis*-Anordnung der Phosphanliganden zu dem Carbonylliganden konform ist (Vgl.: *trans*- $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$: $J_{\text{C,P}} = 18$ Hz^[122], *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})\text{-(PEt}_3)_2]$ (**68**, $J_{\text{C,P}} = 16$ Hz), *trans*- $[\text{Rh}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**79**, $J_{\text{C,P}} = 17$ Hz)).

Im IR-Spektrum von **81** lässt sich die charakteristische Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1941$ cm^{-1} der CO-Streckschwingungen zuordnen.^[122,458,479–481] Im Falle des ^{13}C -markierten Komplexes **81**- ^{13}C verschiebt sich die Bande um $\Delta\tilde{\nu} = 45$ cm^{-1} zu $\tilde{\nu} = 1896$ cm^{-1} . Die Differenz der Wellenzahlen der CO-Schwingungsbanden für die beiden isotopologen Komplexe wird unter Verwendung des stark vereinfachten Modellsystems eines harmonischen Oszillators mit zwei Atomen mit $\Delta\tilde{\nu} = 43$ cm^{-1} abgeschätzt.

Durch Lagerung einer Reaktionslösung mit *n*-Hexan als Lösungsmittel bei -30 °C werden nach einem halben Jahr gelbe Einkristalle erhalten, die für eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignet sind. Dabei handelt es sich um Kristalle die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren. Die asymmetrische Einheit beinhaltet *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})\text{-(PEt}_3)_2]\cdot\text{HOBpin}$ (**81**·HOBpin). Die Entstehung des Borsäurepinacolesters lässt sich auf Wasserspuren zurückführen, die eine teilweise Hydrolyse von **33** oder **81** bewirken. Die durchgeführte Röntgeneinkristallstrukturanalyse bekräftigt nichtsdestotrotz den Strukturvorschlag für **81**. Die Molekülstruktur von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]\cdot\text{HOBpin}$ (**81**·HOBpin) im Festkörper ist in Abb. 143 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 18. Das Rhodiumatom ist von dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden, den Phosphoratomen der beiden Phosphanliganden sowie dem Sauerstoffatom der Boratogruppe in einer quadratisch-planaren Geometrie koordiniert. Die Abweichungen von der Idealgeometrie sind minimal (C18-Rh1-O1-Winkel: $176.13(6)^\circ$, P1-Rh1-P2-Winkel: $176.838(15)^\circ$). Der Carbonylligand ist linear angeordnet (Rh1-C18-O4-Winkel: $179.09(15)^\circ$). Der Abstand von dem Kohlenstoffatom des Carbonylliganden zu dem Rhodiumatom von $1.7948(17)$ Å und die C18-O4-Bindungslänge von $1.157(2)$ Å liegen im charakteristischen Bereich für Rhodium(I)-Komplexe mit terminalen Carbonylliganden. Die Rhodium-

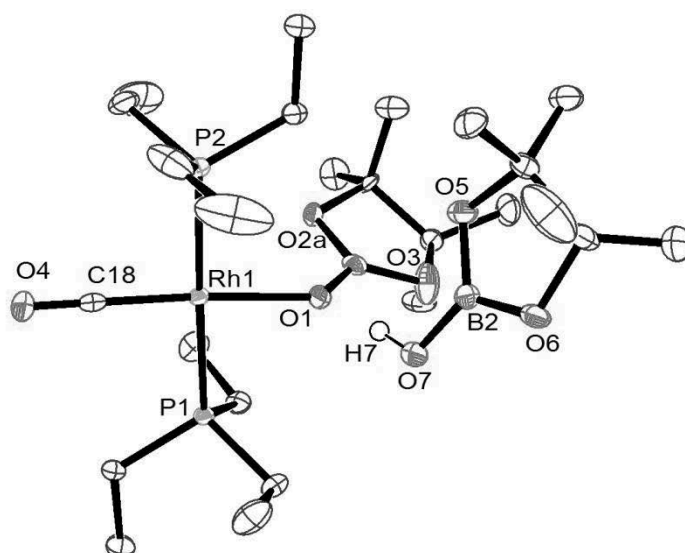


Abb. 143: Molekülstruktur von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂]·HOBpin (**81**·HOBpin) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -abstände sowie -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂]·HOBpin (**81**·HOBpin)

Bindung/ Abstand	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
Rh1-C18	1.7948(17)	C18-Rh1-O1	176.13(6)
Rh1-O1	2.0638(11)	C18-Rh1-P1	93.63(5)
Rh1-P1	2.3150(4)	O1-Rh1-P1	84.11(3)
Rh1-P2	2.3224(4)	C18-Rh1-P2	88.70(5)
O1-B1	1.324(2)	O1-Rh1-P2	93.68(3)
O3-B1	1.382(2)	P1-Rh1-P2	176.838(15)
O2a-B1	1.308(9)	B1-O1-Rh1	126.69(11)
O2b-B1	1.492(7)	O4-C18-Rh1	179.09(15)
O5-B2	1.378(2)		
O6-B2	1.379(2)		
O7-B2	1.337(2)		
O4-C18	1.157(2)		
O1-O7	2.658(2)		

Sauerstoff-Bindungslänge ist mit 2.0638(11) Å im Vergleich zu der in [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**, Rh-O: 2.109(2) Å) leicht verkürzt, was mit der – im Vergleich zum Triethylphosphanliganden – größeren π -Akzeptorfähigkeit des Carbonylliganden begründet werden kann. Die Anordnung des Borsäurepinacolesters im Bezug zu der Boratogruppe von **81** lässt auf eine Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom von HOBpin und dem Metall-gebundenen Sauerstoffatom des Rhodiumborato-Komplexes schließen. Diese Wechselwirkung wird durch

einen O1-O7-Abstand von 2.658(2) Å bestätigt, welcher im Einklang mit den intermolekularen Sauerstoff-Sauerstoff-Abständen ist, die für Boronsäuren im Festkörper gefunden wurde.^[232,493,494] Für Boronsäuren ist bekannt, dass auf Grund von O–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen meist eine paarweise Anordnung vorliegt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Kristalle *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂]·HOBpin (**81**·HOBpin) in C₆D₆ liefert im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur ein Dublettresonanzsignal bei $\delta = 24.7$ ppm mit einer Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 125$ Hz. Diese Daten sind nahezu identisch zu denen von **81** in Gegenwart von PEt₃ bei -70 °C. Das Vorliegen von scharfen Signalen bei Raumtemperatur in Abwesenheit von freiem Phosphan steht im Einklang mit dem Posulat eines assoziativen intramolekularen Phosphanaustauschs in **81**. Im ¹¹B-NMR-Spektrum von **81**·HOBpin werden zwei Resonanzsignale bei $\delta = 22.4$ und 21.6 ppm beobachtet, was die Anwesenheit zweier Borsäurespezies bestätigt.

Zusätzlich wurde der Strukturvorschlag für **81** durch die Darstellung des Komplexes *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) auf unabhängigem Wege bekräftigt. Dafür wurde der Komplex [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) mit CO versetzt (Abb. 144), was die Substitution des Phosphanliganden, der sich in *trans*-Stellung zu der Boratogruppe befindet, durch einen Carbonylliganden hervor ruft. Die Reaktion findet bei Austausch der Argon-Atmosphäre gegen eine CO-Atmosphäre mit Normaldruck nach einer Stunde bei Raumtemperatur zu etwa 20 % laut NMR-spektroskopischer Untersuchungen bei einer Messtemperatur von -70 °C statt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt lediglich zu unwesentlich höheren Umsätzen.

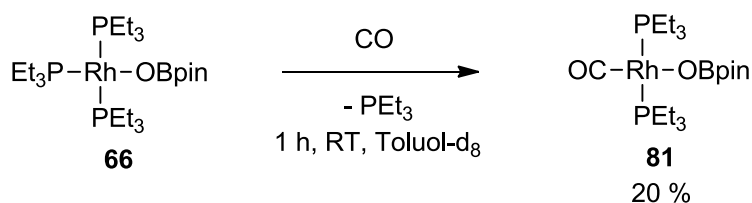


Abb. 144: Umsetzung von [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) mit CO unter Bildung von **81**.

Aus mechanistischer Sicht kann die Bildung von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) ausgehend von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) und CO₂ durch eine Insertion der OC=O-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung eingeleitet werden. Eine vorherige η^2 -Koordination des Kohlenstoffdioxids ist möglich. Es wird vermutet, dass die Insertion unter Bildung einer Rh–C(=O)–O–B-Struktureinheit wie in der Spezies **A** und nicht – analog zu der Reaktion von Kupfer(I)-Boryl-Komplexen (Abb. 139)^[42,44] – unter Bildung einer Rh–O–C(=O)–B-Struktur-

einheit wie in der Spezies **B** abläuft (Abb. 145). Die Ergebnisse der Umsetzung von **33** mit PhNCO sprechen für die Bildung eines Intermediats wie Spezies **A**. Bei den Reaktionsstudien zu der Insertion von Ketonen in die Rh–B-Bindung von **33** (s. Kapitel "2.4.1.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Ketonen") wurden ebenfalls wie bei dieser Reaktion keinerlei Hinweise für eine anfängliche Bildung eines Insertionsproduktes mit einer Rhodium-Sauerstoff- und einer Kohlenstoff-Bor-Bindung gefunden. Eine solche intermediäre Bildung kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für die Bildung der Spezies **A** spricht die hohe Oxophilie der Borylgruppe, wohingegen die Bildung der Spezies **B** auf die Nukleophilie des Liganden^[1] zurückgeführt werden könnte. Nach der Bildung von **A** findet vermutlich eine α -OBpin-Eliminierung statt, die zur Ausbildung des Carbonylliganden und zur Eliminierung eines Phosphanliganden führt. Im Falle der Bildung der Spezies **B** ist eine Bpin-Gruppenwanderung vom Kohlenstoffatom zum Metall-gebundenen Sauerstoffatom plausibel, die die Freisetzung von CO und die Bildung von [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (**66**) zur Folge hätte. Anschließend würde durch eine Ligandensubstitution der Komplex **81** als Produkt

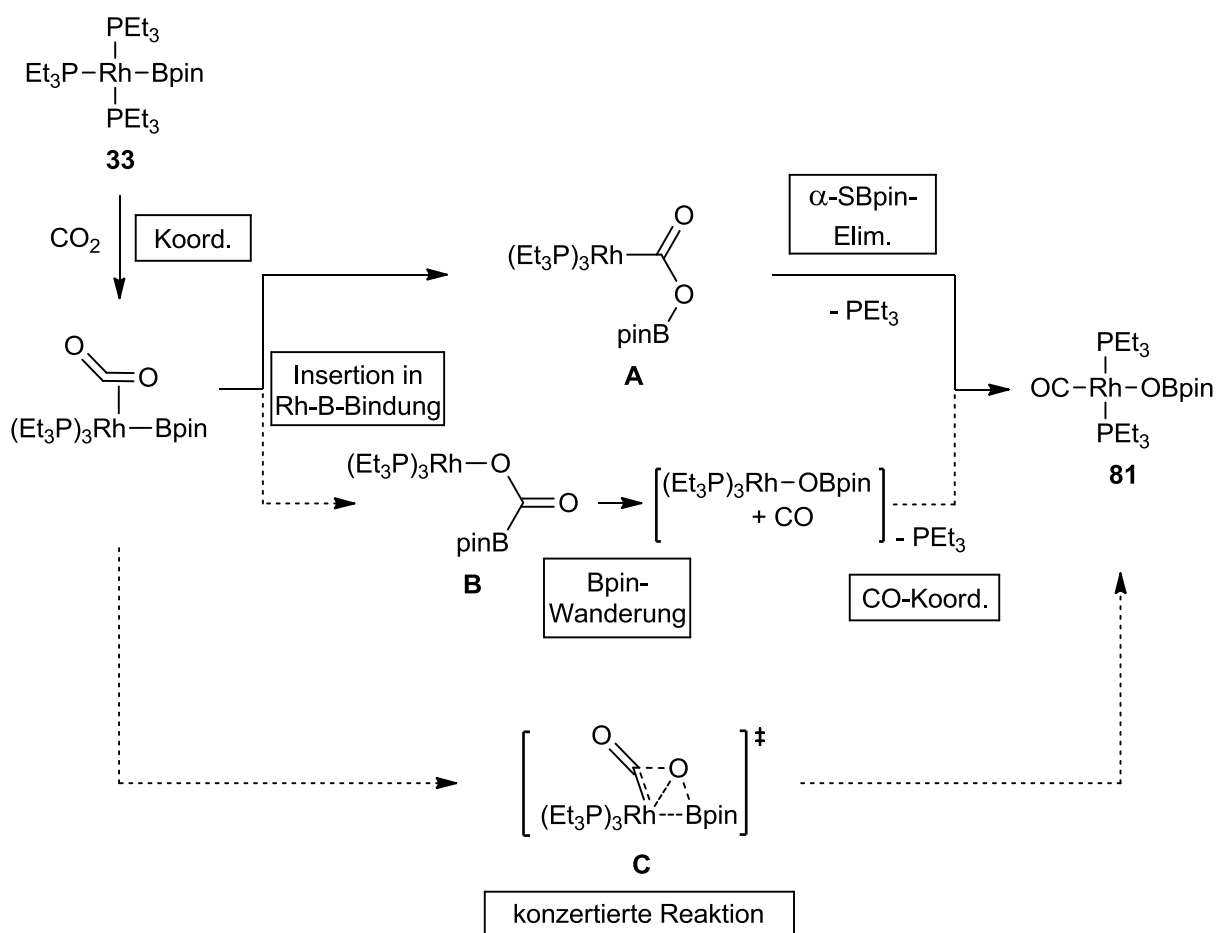


Abb. 145: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und CO₂.

hervorgehen. Dass jedoch bei der unabhängig durchgeführten Umsetzung von **66** mit CO kein vollständiger Umsatz beobachtet, aber bei der Reaktion von **81** mit CO₂ keine zwischenzeitliche Bildung von **66** detektiert wird, deutet darauf hin, dass entweder die lokale Anwesenheit von CO am Rhodium-Komplex eine vollständige Umsetzung zu **81** ermöglicht oder – was wahrscheinlicher ist – dass der Verlauf der Reaktion nicht über die Bildung der Spezies **B** erfolgt. Trotz der bisherigen Ergebnisse in diesem Kapitel "2.4 INSERTIONSREAKTIONEN" und der daher naheliegenden Vermutung, dass ein Insertionsschritt stattfindet, muss ebenso berücksichtigt werden, dass beispielsweise nach der Koordination von CO₂ auch eine konzertierte Übertragung der Bpin-Gruppe von dem Rhodiumzentralatom zu dem aktivierten Sauerstoffatom (s. Übergangszustand **C** in Abb. 145) erfolgen kann.

Die Reaktion von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit CO₂ zeigt, dass Rhodium(I)-Boryl-Komplexe bemerkenswerterweise in der Lage sind, die stabile Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung in CO₂ zu spalten. Die formale thermodynamische Triebkraft der Reaktion stellt die Bildung einer O–B-Bindung dar und als einer der ersten Reaktionsschritte kann die sehr wahrscheinlich stattfindende Insertion der (O)C=O-Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung formuliert werden. Für eine katalytische Reduktion von CO₂ mit **33** als Katalysator ist jedoch die Bildung eines Carbonyl-Komplexes eher hinderlich.

2.4.4.4 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber CS₂

Schwefelkohlenstoff kann eine Vielzahl an Reaktionsarten mit Übergangsmetallkomplexen eingehen, wozu ebenfalls Insertions- und Disproportionsreaktionen zählen.^[495] Dies wurde bereits auch an Rhodium-Komplexen demonstriert. Beispielsweise bildet sich bei der Umsetzung des Wilkinson-Katalysators mit CS₂ der relativ instabile Komplex [Rh(Cl)(η²-CS₂)(σ-SCS)(PPh₃)₂], der in Methanol zu dem Komplex *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PPh₃)₂] weiterreagiert (Abb. 146). Die letztere Verbindung ist zusätzlich ausgehend von [Rh(Cl)(CO)(PPh₃)₃] und CS₂ zugänglich.^[496–499] Die Triebkraft der Reaktion ist hier wie in vielen Fällen die Bildung von Phosphansulfid. Der Hydrido-Komplex [Rh(H)(CO)(PPh₃)₃] hingegen liefert mit CS₂ unter Eliminierung von H₂S den dinuklearen, über eine C(=S)SC(=S)-Einheit verbrückten Komplex [{Rh(η²-CS₂)(CO)(PPh₃)₂ }₂(μ-S(C=S)₂)] (Abb. 146).^[500]

Während die Aktivierung und Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von CS₂ relativ leicht erfolgt, ist die Bindungsspaltung der resultierenden CS-Einheit wesentlich schwerer zu realisieren.^[501] Die Bindungsenergie für die Spaltung der ersten Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in CS₂ beträgt etwa 431 KJ/mol, die in CS jedoch 714 KJ/mol.^[501]

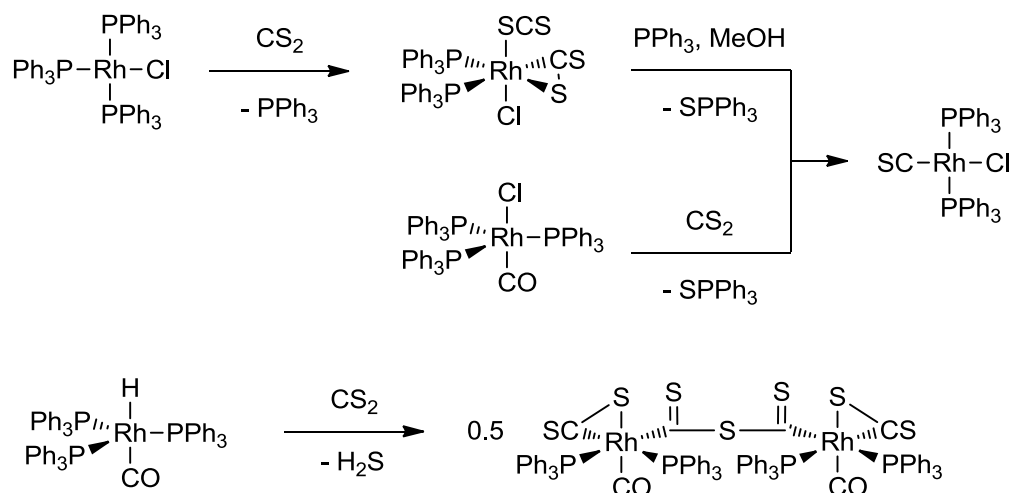


Abb. 146: Ausgewählte Beispiele für Reaktionen von Rhodium-Komplexen mit CS_2 .^[496–500]

Unter Berücksichtigung der hohen Reaktivität des Rhodiumboryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) sowie in Anbetracht der Reaktion von **33** gegenüber den Heterocumulenen CO_2 und Phenylisocyanat ist die Untersuchung des Verhaltens von **33** gegenüber CS_2 interessant. Die Umsetzung eines Übergangsmetallboryl-Komplexes mit Schwefelkohlenstoff wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Der Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) reagiert mit einem Äquivalent Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur in Cyclohexan instantan zu einem neuen Komplex, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PET}_3)_2]$ (**82**) handelt und der vermutlich mit freiem Phosphan und $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PET}_3)_3]$ im Gleichgewicht vorliegt (Abb. 147). Durch die Verwendung von ^{13}C -markiertem CS_2 ist der isotopologe Komplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(^{13}\text{CS})(\text{PET}_3)_2]$ (**82**- ^{13}C) zugänglich.

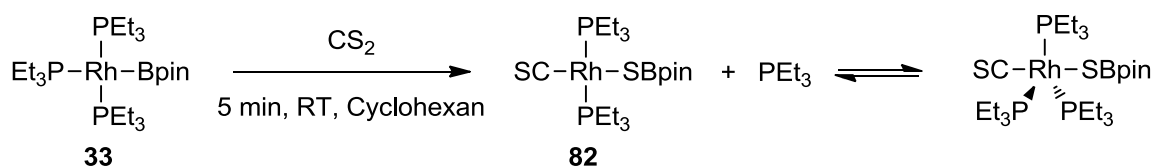


Abb. 147: Darstellung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PET}_3)_2]$ (**82**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und einem Äquivalent CS_2 .

Die Verbindung **82** ist – in Analogie zu dem Produkt der Umsetzung mit CO_2 – nur in Anwesenheit von PET_3 stabil, sodass eine Isolierung nicht möglich ist. Die Charakterisierung von **82** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 542$, der dem Molekölion $[\text{M}]^+$ von **82** zugeordnet werden kann. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung bei

verschiedenen Temperaturen zeigt lediglich ein sehr breites Resonanzsignale für den Komplex **82**, dessen Lage temperatur- und lösungsmittelabhängig ist. Während in Methylcyclohexan- d_{13} bei Raumtemperatur eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 5$ ppm beobachtet wird, verschiebt sich das Resonanzsignal zu $\delta \approx 14$ ppm bei -80 °C. Das Vorliegen dieses breiten Signals sowie eines vermutlich auf Grund der Breite nicht sichtbaren Signals, das durch freies PEt_3 erzeugt wird, kann auf einen in Relation zur NMR-Zeitskala schnelleren assoziativen Phosphanaustauschprozess hindeuten. Es ist jedoch fraglich, weshalb bei tiefen Temperaturen keine Abspaltung eintritt. Möglicherweise laufen mehrere dynamische Prozesse ab. Eine eindeutige Interpretation der $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist nicht möglich. Die Bildung einer SBpin-Gruppe wird durch ein Signal bei $\delta = 34.0$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt. Der Osmium(boryl)thiolato-Komplex $[\text{Os}(\text{H})(\text{SBpin})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ erzeugt ein Resonanzsignal bei einer vergleichbaren chemischen Verschiebung von $\delta = 35$ ppm im ^{11}B -NMR-Spektrum.^[502] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**) zeigt u. a. ein Signal in Form eines Dubletts bei $\delta = 277.7$ ppm, das dem Kohlenstoffatom des Thiocarbonylliganden zugeordnet wird. Die Rhodium-Kohlenstoff-Kopplungskonstante ist mit $J_{\text{Rh,C}} = 67$ Hz identisch zu der des Signals, das durch den CO-Liganden in *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**) erzeugt wird. Abermals wird keine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung beobachtet, was die Folge des dynamischen Verhalten und der intermediären Bildung von $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_3]$ sein kann. Die Lage des Resonanzsignals des Rhodium-gebundenen Thiocarbonylliganden ist typischerweise in Vergleich zu der des Signals des Carbonylliganden in *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**, $\delta = 192.1$ ppm) in Richtung Tieffeld verschoben.^[495] Der Rhodiumthiocarbonyl-Komplex $[\text{Rh}(\text{CS})(\text{PPh}_3)(\text{Z})]\text{ClO}_4$ ($\text{Z} = \kappa^3\text{-(S}_3\text{)-1,4,7\text{-Trithiacyclononan}}$) weist ein Resonanzsignal bei $\delta = 293.0$ ppm auf,^[503] für andere Übergangsmetall-Komplexe mit terminalen CS-Liganden liegen die Werte bei $\delta = 286 - 442$ ppm.^[504]

Im IR-Spektrum von **82** findet sich eine Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 1278$ cm^{-1} (Abb. 148), die der Streckschwingungen des Thiocarbonylliganden zugeordnet werden kann. Sie liegt in dem charakteristischen Bereich für CS-Schwingungen von neutralen Rhodium(I)-Thiocarbonyl-Komplexen ($\tilde{\nu} = 1260 - 1310$ cm^{-1}).^[504,505] Da die Banden von Rhodium(III)-Thiocarbonyl-Komplexen bei höheren Wellenzahlen erscheinen, unterstützt dieses Ergebnis die Annahme, dass es sich um eine Rhodiumspezies in der Oxidationsstufe +I handelt. Im Falle des ^{13}C -markierten Komplexes **82- ^{13}C** verschiebt sich die Bande um $\Delta\tilde{\nu} = 53$ cm^{-1} zu $\tilde{\nu} = 1225$ cm^{-1} (Abb. 148).

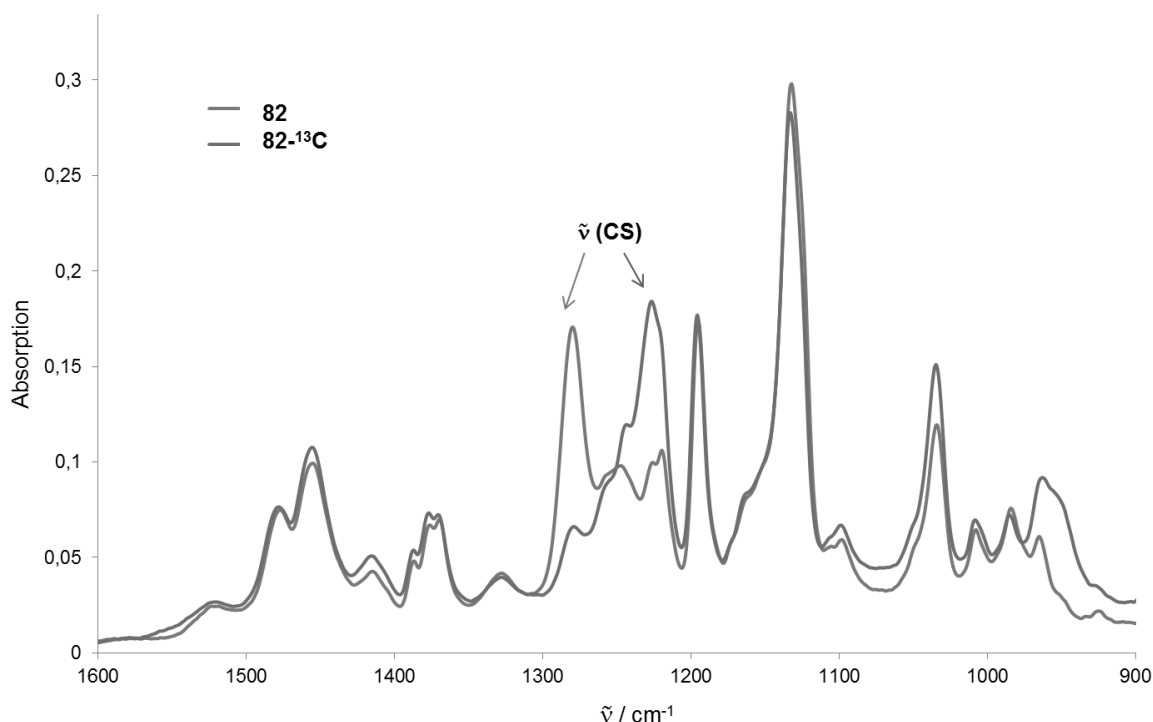


Abb. 148: Vergleich der IR-Spektren (Ausschnitt) von *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**, blau) und *trans*-[Rh(SBpin)(¹³CS)(PEt₃)₂] (**82**-¹³C, rot).

Wird jedoch der Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit lediglich 0.5 Äquivalenten CS₂ bei Raumtemperatur in Cyclohexan umgesetzt, so wird innerhalb von zehn Minuten unter Freisetzung von PEt₃ der dinuklearen μ -Carbido-Komplex *trans*-[Rh₂(μ -C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**) gebildet (Abb. 149). Infolge der geringeren Löslichkeit von **83** in unpolaren Lösungsmitteln kann ebendieses Dimetallaallen in einer Ausbeute von 72 % als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Durch die Verwendung von ¹³C-markiertem Schwefelkohlenstoff ist der isotopologe Komplex *trans*-[Rh₂(μ -¹³C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**-¹³C) zugänglich.

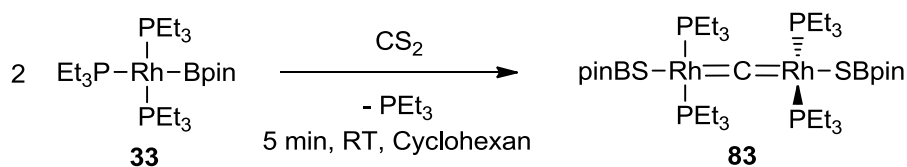


Abb. 149: Darstellung von *trans*-[Rh₂(μ -C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex (**33**) und 0.5 Äquivalenten CS₂.

Die Charakterisierung von *trans*-[Rh₂(μ -C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**) erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, einer Elementaranalyse sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum weist einen Peak bei $m/z = 1008$ auf, der sich dem Molekülion [M]⁺ von **83** zuordnen lässt. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 11.9$ ppm ein Signal mit

einer Signalstruktur höherer Ordnung (Abb. 150a). Durch Simulation des Spektrums mittels der Software gNMR^[506] (Abb. 150b) ist eine Bestimmung der Kopplungskonstanten möglich. Demzufolge ergeben sich für die Rhodium-Phosphor-Kopplungen jeweils Konstanten von $^1J_{\text{Rh,P}} = 164.2$ und $^3J_{\text{Rh,P}} = 7.3$ Hz. Außerdem existiert eine Phosphor-Phosphor-Kopplungen zwischen den Phosphoratomen des einen Rhodiumatoms zu den an dem anderen Rhodiumatom gebundenen Phosphoratomen, für die ein Betrag von $^4J_{\text{P,P}} = 2.3$ Hz ermittelt wird. Das Aufspaltungsmuster von **83**- ^{13}C im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 150c) weist im Vergleich zu dem von **83** eine zusätzliche Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung mit einer Konstante von $J_{\text{C,P}} = 11$ Hz auf, was mit einer *cis*-Anordnung der Phosphanliganden zu dem μ -Carbido-liganden konform ist.

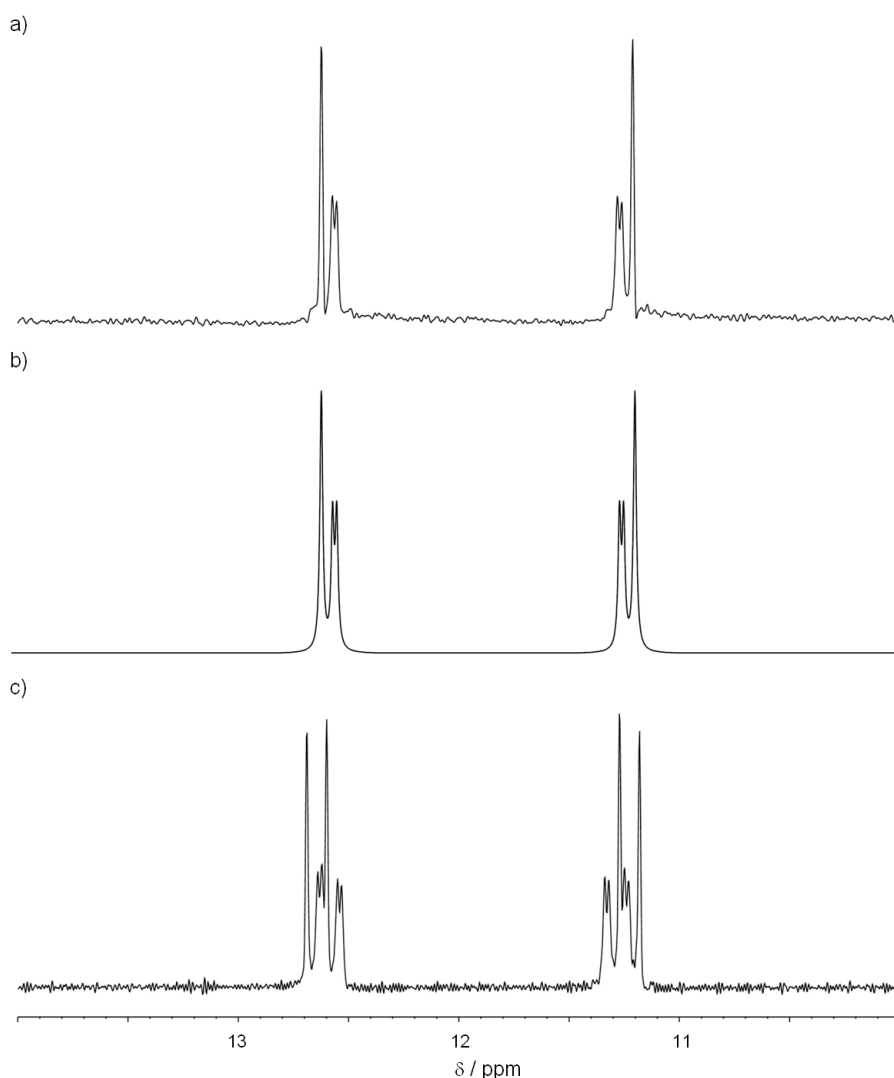


Abb. 150: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von a) *trans*- $[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**) in C_6D_6 und c) *trans*- $[\text{Rh}_2(\mu\text{-}^{13}\text{C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**- ^{13}C) in Cyclohexan- d_{12} sowie b) simuliertes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**) (Verwendete Kopplungskonstanten: $^1J_{\text{Rh,P}} = 164.2$ Hz, $^3J_{\text{Rh,P}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{P,P}} = 2.3$ Hz).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erzeugt **83** ein Resonanzsignal bei $\delta = 33.6$ ppm. Bei einer solchen chemischen Verschiebung werden ebenfalls die Signale für die Thioboronsäurepinacolester HexSBpin ($\delta = 33.7$ ppm) und PhSBpin ($\delta = 32.8$ ppm) und für den Thiolato-Komplex *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**, $\delta = 34.0$ ppm) detektiert.^[507] Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu den Signalen der Ethylgruppen der Phosphanliganden und der Pinacolatogruppe der Bpin-Einheiten ein Resonanzsignal bei $\delta = 439.4$ ppm (Abb. 151), welches auf das Vorliegen des Carbido-Liganden hindeutet. Die μ -Carbido-Komplexe [Cp₂Re₂(μ -C)(CO)₄] (Abb. 154) und [Ru₂(μ -C)(Cl)₂{(μ -Cl)₃Ru(η^6 -C₆H₄RR')}₂(PCy₃)₂] (R = 1-Me, R' = 4-^{*i*}Pr) führen zu Signalen mit vergleichbaren chemischen Verschiebungen von $\delta = 436.4$ bzw. 430.5 ppm, jedoch sind für verbrückende Carbidoatome in bimetallicen Komplexen allgemein chemische Verschiebungen in einem Bereich von $\delta = 212 - 500$ ppm bekannt.^[508,509] Das Resonanzsignal von **83** weist die Form eines Triplets von Quintetts auf (Abb. 151), welches die Folge von Kopplungen zu zwei Rhodiumatomen ($J_{\text{Rh,C}} = 45$ Hz) sowie zu vier Phosphoratomen ($J_{\text{P,C}} = 11$ Hz) ist. Die Beträge der Kopplungskonstanten sind in derselben Größenordnung wie die von anderen Organorhodium-Komplexen, beispielsweise von *trans*-[Rh{C(O)C(CF₃)(Ph)OBpin}(CO)(PEt₃)₂] (**68**, $J_{\text{Rh,C}} = 42$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 12$ Hz für das Signal des Kohlenstoffatoms der C=O-Einheit).

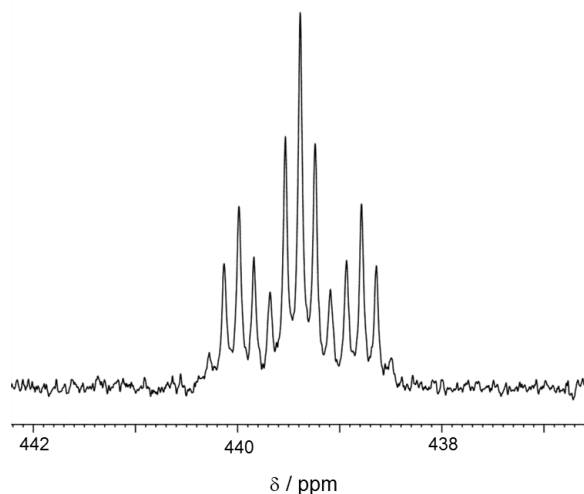


Abb. 151: Ausschnitt aus dem 75.5 MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*-[Rh₂(μ - ^{13}C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**- ^{13}C) in Cyclohexan- d_{12} .

Die Festkörperstruktur des Komplexes **83** wurde mittels einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmt. Geeignete orangefarbene Einkristalle konnten durch Lagerung einer Lösung von **83** in Methylcyclohexan bei 0 °C erhalten werden. Der μ -Carbido-Komplex **83**

kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abb. 152 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 19. Die Struktur zeigt für das Rhodiumatom in den $\{\text{Rh}(\mu\text{-C})(\text{SBpin})(\text{PEt}_3)_2\}$ -Einheiten jeweils eine annähernd quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, wobei die Koordinationspolyeder-ecken jeweils von dem verbrückenden Kohlenstoffatom C1, zwei Phosphoratomen und einem

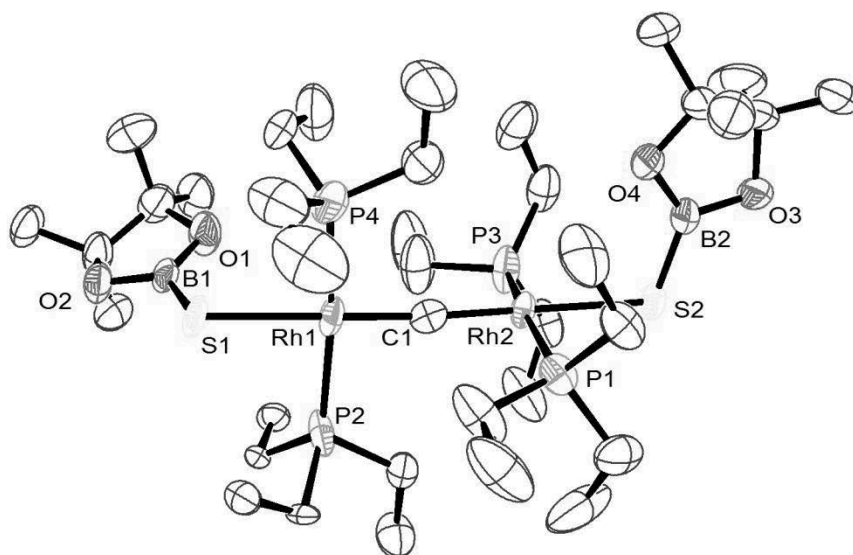


Abb. 152: Molekülstruktur von $\text{trans-}[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen in Klammern von $\text{trans-}[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Winkel [°]
C1-Rh1	1.790(7)	Rh2-C1-Rh1	176.1(4)
Rh2-C1	1.776(7)	C1-Rh2-P1	94.5(2)
Rh1-P2	2.332(2)	C1-Rh2-P3	92.8(2)
Rh1-P4	2.310(3)	P1-Rh2-P3	167.60(8)
Rh2-P1	2.322(2)	P2-Rh1-C1	93.1(2)
Rh2-P3	2.322(2)	P4-Rh1-C1	92.7(2)
Rh1-S1	2.4868(18)	P2-Rh1-P4	170.67(9)
Rh2-S2	2.4864(16)	C1-Rh2-S2	179.7(2)
S1-B1	1.777(10)	S1-Rh1-C1	179.7(2)
S2-B2	1.753(9)	P3-Rh2-S2	87.01(7)
B1-O1	1.379(10)	P1-Rh2-S2	85.63(7)
B1-O2	1.364(10)	Rh2-S2-B2	108.1(3)
B2-O3	1.388(10)	O3-B2-O4	110.8(7)
B2-O4	1.382(10)	O3-B2-S2	122.0(6)
		S2-B2-O4	127.3(6)

Schwefelatom besetzt sind. Die dadurch aufgespannten Ebenen stehen senkrecht zueinander (dihedraler Winkel: 89.53°), was die Analogie zu Allenen widerspiegelt, und die Rhodiumatome Rh1 und Rh2 sowie C1 sind annähernd kollinear (Rh1-C1-Rh2-Winkel: $176.1(4)^\circ$; Vgl.: $[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\mu\text{-C})(\text{CO})_4]$: $173.3(7)^\circ$ ^[508]). Die Rhodium-Kohlenstoff-Bindungsabstände von $1.776(7)$ und $1.790(7)$ Å sind im typischen Bereich für Rh=C-Bindungen (*trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(=\text{C}=\text{CHMe})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: $1.775(6)$ Å, *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(=\text{C}=\text{CHC}(\text{Me})=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: $1.78(1)$ Å, *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(=\text{CPh}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$: $1.876(3)$ Å).^[510–512] Ebenso wie die Rh1-C1- und die Rh2-C1-Länge unterscheiden sich auch die restlichen Bindungslängen und -winkel in den beiden $\{\text{Rh}(\mu\text{-C})(\text{SBpin})(\text{PEt}_3)_2\}$ -Einheiten nicht wesentlich voneinander, was das Vorliegen einer symmetrischen Rh=C=Rh-Struktur untermauert. Die Rhodium-Schwefel-Abstände liegen bei $2.4868(18)$ und $2.4864(16)$ Å und sind somit länger als in den Thiolato-Komplexen $[\text{Rh}(\text{SAr})(\text{PEt}_3)_3]$ ($2.414(2)$ Å)^[343], $[\text{Rh}(\text{SC}\{\text{Me}\}=\text{C}\{\text{Me}\}-\eta^2\text{-C}\{\text{Me}\}\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_3]$ ($2.3992(7)$ Å)^[341] und $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{PEt}_3)_2]_2$ ($2.3772(8)$ Å)^[341]. Da diese Beobachtung in Übereinstimmung mit der, die bei Osmiumthiolato-Komplexe und dem Osmium(boryl)-thiolato-Komplex $[\text{Os}(\text{H})(\text{SBpin})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ gefunden wurden,^[502] steht, kann die Bindungsverlängerung die Folge der Konkurrenz zwischen dem Metall- und dem Boratom um die π -Elektronendichte des Schwefelatoms sein. Nicht zu vergessen ist jedoch, dass dies auch in dem starken *trans*-Einfluss des μ -Carbido-Liganden^[509] begründet liegen kann.

Im Rahmen von Studien zur Aufklärung des mechanistischen Verlaufs dieser Reaktion (Abb. 149) wurde $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit einem Gemisch aus *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**) und PEt_3 in Cyclohexan umgesetzt. Die Zugabe führt innerhalb von zehn Minuten zu der Bildung des dinuklearen Komplexes *trans*- $[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**). Basierend auf dieser Beobachtung lässt sich der in Abb. 153 dargestellte Mechanismus für die Bildung von **83** postulieren.

Nach einer vermutlichen Koordination insertiert einleitend – in Analogie zu der Reaktion mit CO_2 (Abb. 145 über Spezies **A**) – die $\text{SC}=\text{S}$ -Einheit in die Rhodium-Bor-Bindung, wobei unter Bildung einer S–B-Bindung formal die Spezies **A** entsteht. Aus thermodynamischer Sicht ist die Bildung einer SBpin-Einheit begünstigt (B–S-Bindung: $\text{BDE} = 577 \text{ kJ/mol}$)^[513]. Anschließend könnte eine α -SBpin-Eliminierung erfolgen, die die Ausbildung des Thio-carbonylliganden und die Dissoziation eines Phosphanliganden bedingt. Dies resultiert in der Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**), dessen CS-Einheit wiederum in die Rhodium-Bor-Bindung eines weiteren Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** insertiert. An der dabei entstehenden Spezies **B** kann abermals eine α -SBpin-Eliminierungsreaktion stattfinden, woraus unter Freisetzung von PEt_3 der Komplex **83** als Produkt hervorgeht.

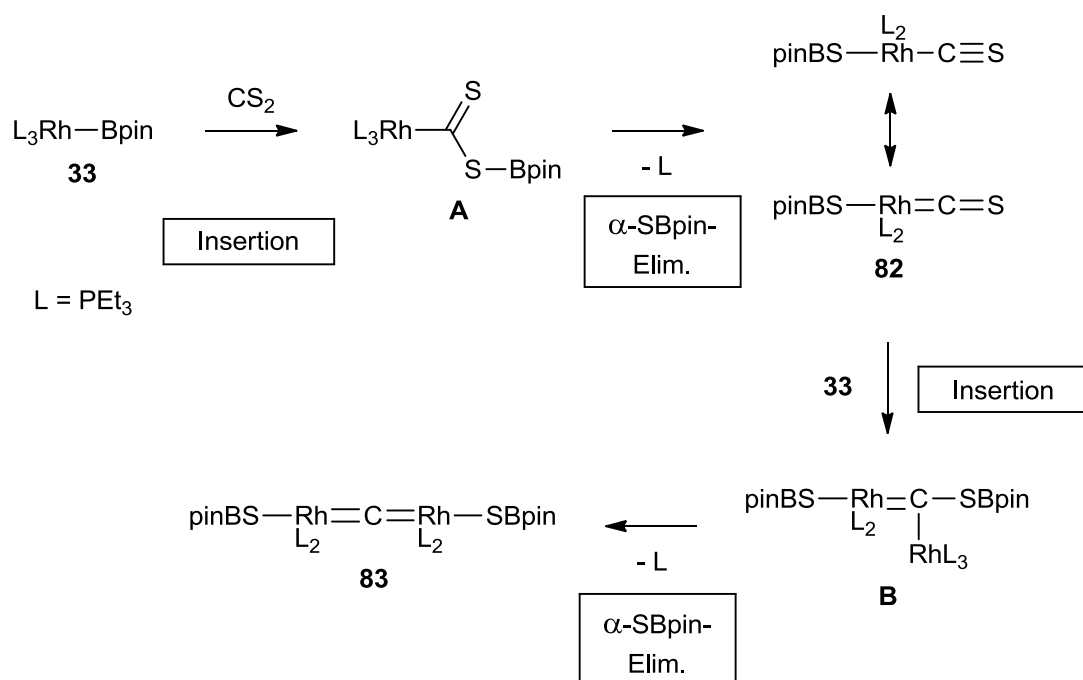


Abb. 153: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von *trans*-[Rh₂(μ-C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und CS₂ via *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**).

Das gebildete Strukturmotiv eines symmetrischen homodinuklearen μ-Carbido-Komplexes ist ungewöhnlich und nur vereinzelt in der Literatur zu finden. Beispiele existieren für Komplexe der Metalle Eisen^[514,515], Ruthenium^[516] und Rhenium^[508]. Im Falle von Rhenium gelang Hill *et al.* die Komplexdarstellung ebenfalls durch eine Umsetzung mit CS₂ unter Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen (Abb. 154). Bei Verwendung eines Überschusses an CS₂ und PPh₃ als Reduktions- bzw. Desulfurierungsmittel kann der dinukleare μ-Carbido-Komplex [Cp₂Re₂(μ-C)(CO)₄] in einer Ausbeute von 16 % isoliert werden. Durch den Einsatz von [CpRe(CO)₂(CS)] als Reagens kann die Ausbeute erhöht werden.^[508] Die Autoren merken jedoch an, dass es auf Grund der analytischen Daten und der nicht-vorhandenen Rotationsbarriere um die Re=C=Re-Achse fraglich ist, ob es sich um ein Dimetallaallen handelt.

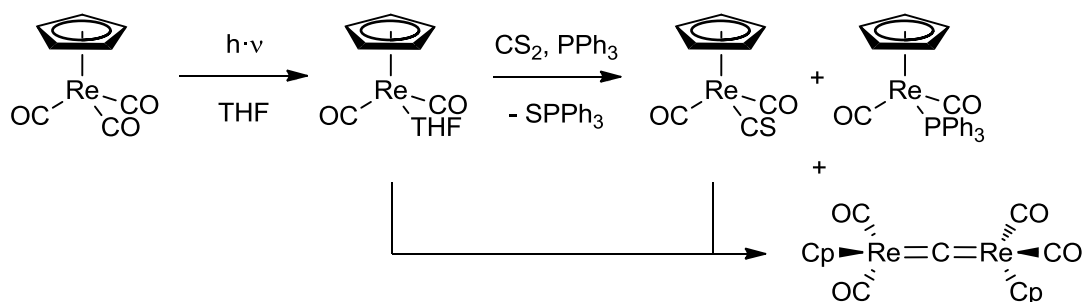


Abb. 154: Darstellung des μ-Carbido-Komplexes [Cp₂Re₂(μ-C)(CO)₄].^[508]

Die Bildung der dinuklearen Rhenium- und Rhodiumcarbido-Komplexe und somit die CS₂-Aktivierung erfolgen auf unterschiedlichem Wege. Insertionsschritte in eine Metall-Element-Bindung finden vermutlich im Falle des Rhenium-Komplexes nicht statt.^[508] Außerdem ist anzumerken, dass ausgehend von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) bereits mit substöchiometrischen Mengen an CS₂ unter milden Bedingungen eine vollständige Aktivierung erzielt wird und dass basierend auf den Umsetzungen mit den Heterocumulenen ein Mechanismus postuliert werden kann.

Der Boryl-Komplex **33** ist somit nicht nur in der Lage, die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von CS₂, sondern auch die einer CS-Einheit zu spalten. Weiterhin beachtenswert ist, dass – im Gegensatz zu den meisten Beispielen in der Literatur – zur Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von CS₂ weder Phosphanliganden zu Phosphansulfid oxidiert werden, noch zusätzliches Phosphan vonnöten ist. Die Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Einfachbindung wurde bereits in den Reaktionen von **33** mit Pentafluorsulfanylbenzolen und Benzothiophen beobachtet (s. Kapitel "2.2.5 Exkurs: Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber aromatischen SF_x-Verbindungen" und "2.2.3.2 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Benzothiophen").

2.4.4.5 Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber Tetramethylthioharnstoff

Im Kontext der hohen Thiophilie des Borylliganden in [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**), die sich u. a. in der Spaltung von Kohlenstoff-Schwefel-Mehrfachbindungen unter Bildung von Borylthiolato-Liganden bei der in dem vorherigen Abschnitt beschriebenen Reaktion mit CS₂ offenbart, wurde die Reaktivität von **33** gegenüber Tetramethylthioharnstoff untersucht. Dies erfolgte auch aus dem Grund, dass zwar zuvor die Reaktion von **33** gegenüber Ketonen und Iminen, aber nicht gegenüber Thioketonen, die häufig instabil sind und zur Polymerisation neigen, beleuchtet wurde.

Der Boryl-Komplex [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) reagiert mit äquimolaren Mengen an Tetramethylthioharnstoff bei Raumtemperatur in Me₆Si₂ oder Cyclohexan quantitativ unter Bildung des Komplexes *cis*-[Rh(SBpin){C(NMe₂)₂}(PEt₃)₂] (**84**) und unter Freisetzung von PEt₃ (Abb. 155). Da nach dem Entfernen des Lösungsmittels einer Reaktionslösung und erneutem Lösen die Bildung unbekannter Produkte beobachtet wurde, erfolgte die Charakterisierung des (Boryl)thiolato-Komplexes **84** ausschließlich in Lösung. Dazu wurden ¹H-, ¹¹B-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie eine LIFDI-TOF-massen-

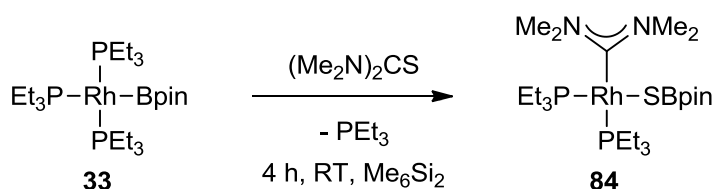


Abb. 155: Darstellung von *cis*-[Rh(SBpin){C(NMe₂)₂}(PEt₃)₂] (**84**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und Tetramethylthioharnstoff.

spektrometrische Messung durchgeführt. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum zeigt einen Peak bei $m/z = 598$, der sich dem Molekülion $[\text{M}]^+$ von **84** zuordnen lässt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **84** (Abb. 156) weist zwei Resonanzsignale jeweils in Form eines Dubletts von Dubletts im Integralverhältnis von 1 : 1 mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{P,P}} = 38 \text{ Hz}$ auf, was mit einer *cis*-Anordnung zweier chemisch inäquivalenter Phosphanliganden im Einklang steht. Das Resonanzsignal bei $\delta = 25.2 \text{ ppm}$ besitzt eine Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante von $J_{\text{Rh,P}} = 187 \text{ Hz}$, während sich für das Signal bei $\delta = 22.7 \text{ ppm}$ die Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstante zu $J_{\text{Rh,P}} = 114 \text{ Hz}$ bestimmen lässt. Das letztgenannte Signal wird auf Grund der geringen Kopplungskonstante vermutlich von dem Phosphoratom des Phosphanliganden erzeugt, der in *trans*-Position zu dem Carbenliganden steht.^[517–519] Carbenliganden mit π -Donor-Substituenten ("Fischer-Carbene") sind als gute σ -Donoren bekannt^[520–522] und besitzen als solche einen relativ großen *trans*-Einfluss. Die Größe aller beobachteten Kopplungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestätigen das Vorliegen einer Rhodiumspezies in der Oxidationsstufe +I. Das Signal bei $\delta = 35.2 \text{ ppm}$ im ^{11}B -NMR-Spektrum weist auf die Bildung einer SBpin-Einheit hin. Die chemische Verschiebung ist ähnlich zu denen der Komplexe *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**, $\delta =$

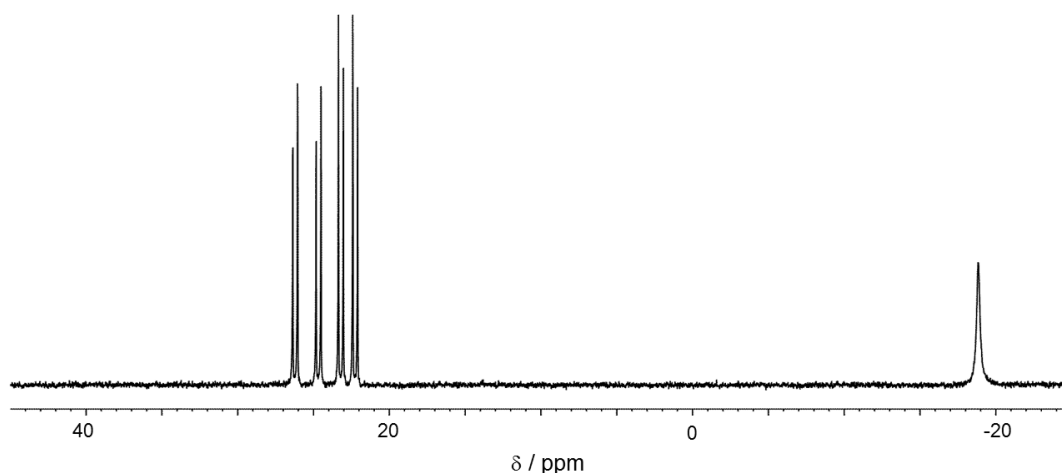


Abb. 156: 121.5 MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis*-[Rh(SBpin){C(NMe₂)₂}(PEt₃)₂] (**84**) und PEt₃ ($\delta = -18.9 \text{ ppm}$)^[523] in Cyclohexan-d₁₂.

34.0 ppm), *trans*-[Rh₂(μ-C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**, δ = 33.6 ppm) und [Os(H)(SBpin)(η²-H₂)(P^{*i*}Pr₃)₂] (δ = 35 ppm)^[502]. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum können neben den Signalen, die durch die Ethylgruppen der Phosphanliganden und der Pinacolatogruppe der Bpin-Einheit erzeugt werden, ein breites Signal bei δ = 46.9 ppm, das von den Kohlenstoffatomen der *N*-gebundenen Methylgruppen erzeugt wird, sowie ein Resonanzsignal in Form eines Dubletts von Dubletts bei δ = 237.0 ppm, das dem Kohlenstoffatom des Carbenliganden zuzuordnen ist, detektiert werden. Die Verschiebung des letztgenannten Signals liegt in dem gleichen Bereich wie die, die für die Komplexe *cis*-[Rh(Cl){C(N^{*i*}Pr₂)₂}(COD)] (COD = 1,5-Cyclooctadien; δ = 233.6 ppm)^[524], *cis*-[Rh(Cl){C(N^{*i*}Pr₂)₂}(CO)₂] (δ = 221.7 ppm)^[524] und [Fe{C(NMe₂)₂}(CO)₄] (δ = 220.3 ppm)^[525,526] ermittelt wurden. Das Aufspaltungsmuster lässt sich durch Kopplungen zu dem Rhodiumzentralatom (*J*_{Rh,C} = 42 Hz) sowie dem Phosphoratom des *trans*- (*J*_{P,C} = 110 Hz) und des *cis*-ständigen PEt₃-Liganden (*J*_{P,C} = 11 Hz) erklären. Für den Komplex *cis*-[Rh(Cl)(IMes)(PPh₃)₂] (IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden) wurden vergleichbare Kopplungskonstanten (*J* = 115 Hz, 49 Hz und 14 Hz) beobachtet.^[518] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die Protonen der *N*-gebundenen Methylgruppen ein breites Signal bei δ = 3.84 ppm. Die Breite des Signale dieser Gruppe im ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum kann auf ein dynamisches Verhalten, das die Rotation um die C_{Rh}-N-Bindungen²⁹ beinhaltet, hinweisen.

Die Bildung eines Carben-Komplexes ausgehend von einem Thioharnstoff-Derivat ist außergewöhnlich, wurde aber bereits in der Literatur beschrieben (Abb. 157).^[525–531]

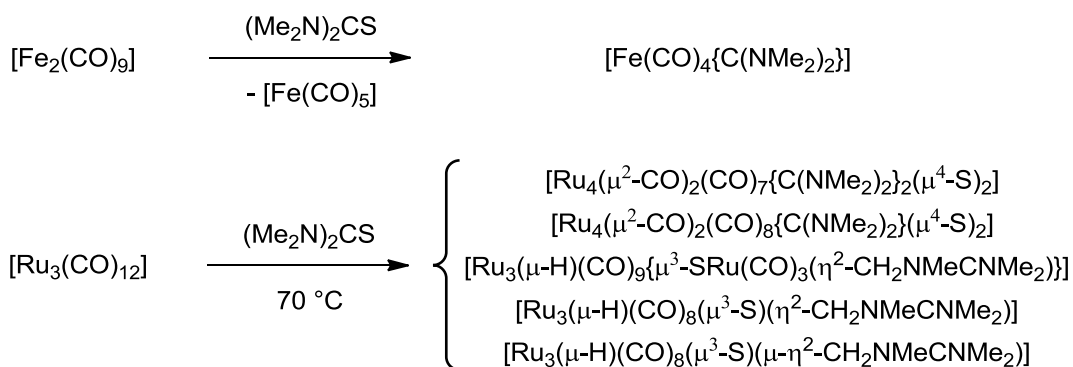


Abb. 157: Ausgewählte Beispiele für Reaktionen von Metall-Komplexen mit Tetramethylthioharnstoff unter Bildung von Carben-Komplexen.^[525–527]

So wird beispielsweise bei der Umsetzung von Dieisennonacarbonyl mit Tetramethylthioharnstoff unter Fragmentierung ein Eisencarben-Komplex gebildet, wobei jedoch der

²⁹ Eine Rotationsbarriere um die C_M-N-Bindung kann auf Grund von (p-p)-π-Bindungen vorliegen.^[535]

Verbleib des Schwefelatoms unklar ist.^[525,526] Die Reaktion von Trirutheniumdodecacarbonyl mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ führt hingegen zu einem Produktgemisch verschiedenster oligonuklearer Komplexe, die für eine Aktivierung der C=S- sowie der C–H-Bindungen der *N*-gebundenen Methylgruppe sprechen.^[527] Im Gegensatz dazu wird bei der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Tetramethylthioharnstoff selektiv ein Produkt erhalten, dessen Entstehung mit einer Insertion der C=S-Bindung in die Rhodium-Bor-Bindung von **33** und mit einer anschließend folgenden α -SBpin-Wanderung unter Phosphandissoziation erklärt werden kann (Abb. 158).

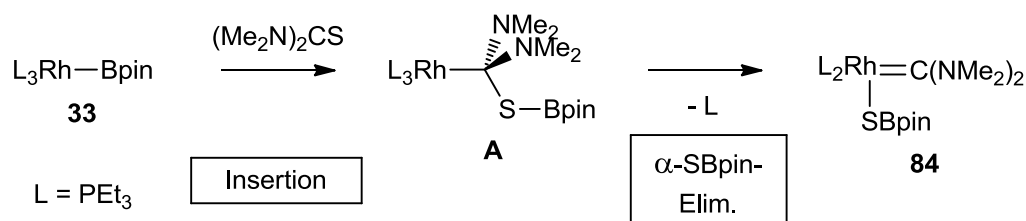


Abb. 158: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von *cis*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**84**) ausgehend von dem Rhodium(I)-Boryl-Komplex **33** und Tetramethylthioharnstoff.

Dieser Mechanismusvorschlag ist analog zu denen für die Umsetzungen mit PhNCO , CO_2 und CS_2 . In diesem Fall entsteht jedoch ein Komplex mit einer *cis*- anstatt einer *trans*-Anordnung. Die Einnahme der *cis*-Stellung des Carbenliganden zu dem anionischen Thiolatoliganden kann mit der σ -Donor-Eigenschaft beider Liganden begründet werden. Eine *trans*-Anordnung zweier σ -Donor-Liganden ist in der Regel nicht begünstigt. Die Umsetzung des Wilkinson-Katalysators $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden liefert laut Literatur ebenfalls einen Komplex mit einer *cis*-Anordnung, nämlich *cis*- $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{IMes})(\text{PPh}_3)_2$. Die Autoren begründen dies jedoch mit dem sterischen Anspruch des *N*-heterocyclischen Carbenliganden.^[517,518]

Rhodium-Komplexe mit cyclischen, Heteroatomen-substituierten Carbenliganden weisen grundsätzlich eine sehr hohe Stabilität auf, was ihre Verwendung als Katalysatoren in industriell wichtigen Reaktionen wie der Hydrierung und der Hydroformylierung erlaubt.^[532] Die Bildung von Komplexen mit einem Bis(dimethylamino)carbenliganden^[533] findet sich in der Literatur relativ selten. Dies ist durch ihre in Relation zu anderen mit Heteroatomen-substituierten Carbenliganden geringe Stabilität sowie durch den Fakt, dass sie im Gegensatz zu einigen *N*-heterocyclischen Carbenen als Ligandenvorläufer nicht isolierbar sind, bedingt.^[534–536]

Schlussendlich unterstreicht die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit Tetramethylthioharnstoff mit ihrer – zu der stöchiometrischen Umsetzung mit CS_2 anlog – Abfolge an Reaktionsschritten, die formal die Insertion der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung und die Wanderung der resultierenden SBpin-Einheit unter Spaltung der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung beinhaltet, die hohe Reaktivität von **33** gegenüber Verbindungen mit einer Thiocarbonylfunktion.

2.4.5 Fazit zu den Insertionsreaktionen an Rhodium(I)-Boryl-Komplexen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) beachtenswerte Reaktionen mit einer Vielzahl an ungesättigten Verbindungen eingeht. Diese verlaufen unter Insertion der $\text{C}=\text{X}$ -Bindung ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{C}, \text{S}$) von ungesättigten Verbindungen in die Rhodium-Bor-Bindung. Es konnten Beispiele zur erfolgreichen Aktivierung von Ketonen, Iminen, Olefinen und Heterocumulenen wie CO_2 , CS_2 und Phenylisocyanat präsentiert werden. Die Untersuchungen erfolgten zum einen zur fundamentalen Erweiterung des Kenntnisstandes über das kaum untersuchte Reaktionsverhalten von Boryl-Komplexen gegenüber Substraten mit einer Kohlenstoff-Element-Mehrfachbindung und zum anderen hinsichtlich eines Einblicks in den Mechanismus von metallkatalysierten Diborierungsreaktionen. Da ein Verständnis für den mechanistischen Verlauf und über die beeinflussenden Faktoren von größter Wichtigkeit zur Entwicklung neuer und effektiver Borylierungsreaktion ist, können die hier gewonnenen Erkenntnisse möglicherweise einen wichtigen Beitrag dazu leisten.

Die Reaktionen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit Ketonen führt unter Insertion der $\text{C}=\text{O}$ -Einheit jeweils zu der Bildung einer Sauerstoff-Bor-Bindung. Analog dazu entstehen mit Ketiminen und Aldiminen Komplexe, die eine Stickstoff-Bor-Bindung aufweisen. Die beispiellosen Insertionsprodukte wurden trotz ihrer zumeist hohen Reaktivität größtenteils strukturell umfassend charakterisiert und isoliert. Außerdem konnten bemerkenswerte dynamische Verhalten beleuchtet werden. Es stellte sich heraus, dass aromatische Reste in den Ketonen und Iminen von Vorteil sind. Eine Stabilisierung der Insertionsprodukte erfolgte in den meisten Fällen durch einen η^3 - oder η^5 -Koordinationsmodus, was beispielsweise in der Generierung von η^3 -Allyl-, η^3 -Benzyl- und η^5 -Fluorenyl-Strukturen resultiert. Im Falle der Ketimine *N*-(Diphenylmethylen)anilin oder *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin werden ferner Enamineinheiten gebildet. Hervorzuheben ist die Notwendigkeit der Abwesenheit von α,α,α -Wasserstoffatomen in den Substraten, was am Beispiel von α,α,α -Trifluoracetophenon und Acetophenon dargelegt werden konnte: Während ersteres zur Bildung von $[\text{Rh}\{\eta^3-$

$\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\{(\text{PEt}_3)_2\}$ (**67**) führt, kommt es bei der Verwendung von Acetophenon zu einer β -H-Eliminierungsreaktion. Für die Entstehung des dabei generierten Vinylboronsäureesters konnte ein Mechanismus postuliert werden.

Obwohl der Schritt einer Insertion von Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen in eine Metall-Bor-Bindung zuvor für metallkatalysierte Hydro- und Diborierungsreaktionen vorgeschlagen wurde, konnte dieser Schlüsselschritt nicht in Modellreaktionen mit Ketonen und Iminen beobachtet werden. Die Reaktionen von **33** mit Ketonen stellen die ersten Beispiele für eine 1,2-Addition^[107] einer Metall-Bor-Bindung eines Boryl-Komplexes an die C=O-Einheit eines Ketons dar und die Insertionsprodukte der Imine^[537] in eine Metall-Bor-Einfachbindung^[538] sind präzedenzlos. Außerdem bestätigen die Ergebnisse, dass eine Rh–C- und N–B- bzw. O–B-Bindungsbildung gegenüber einer Rh–N- bzw. Rh–O- und C–B-Bindungsbildung bevorzugt ist.

Beachtung verdient weiterhin, dass die entstehenden Insertionsprodukte zu Folgereaktionen wie C–H- und C–F-Bindungsaktivierungen oder einer Insertion von CO befähigt sind. In manchen Fällen kann auch eine Reaktivität gegenüber B_2pin_2 festgestellt werden.

Für Rhodiumboryl-Komplexe sind keinerlei Insertionsprodukte von Reaktionen mit Alkinen und Alkenen bekannt. Die Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit *trans*-Stilben untermauert die Annahme, dass eine solche Insertionsreaktion möglich ist. Sie bestätigt aber auch die Favorisierung von β -H-Eliminierungsreaktionen und zeigt mit der überraschenden Bildung des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) auf, welche Konsequenzen dies haben kann.

Die Fähigkeit von borhaltigen Verbindungen zur Sauerstoff-Abstraktion wird bei der Reaktion von **33** mit CO_2 ausgenutzt und ermöglicht formal die bemerkenswerte Spaltung der sehr stabilen C=O-Bindung, die einer Reduktion von Kohlenstoffdioxid entspricht. Die Umsetzung resultiert in der Bildung des Komplexes *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**), der einem schnellen intramolekularem, assoziativem Phosphanaustausch unterliegt und durch die Gegenwart von HOBpin stabilisiert wird. Die Freisetzung von CO wurde bei der Reaktion nicht beobachtet. Die Reaktion von **33** mit Phenylisocyanat liefert den Komplex *trans*- $[\text{Rh}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**79**). Formal entsteht analog zu der Reaktion mit CO_2 ein Carbonyl-Komplex mit einem borylierten Amidoliganden, was wiederum eine C=N-Bindungsspaltung darstellt. Die Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen gegenüber Isocyanaten^[478] war bisher unbekannt. Dieses erste Beispiel, die Detektion eines intermediär gebildeten Organorhodium-Komplexes **80** und die Erkenntnisse bezüglich der CO_2 -Reaktion

erlauben die Postulierung eines Mechanismus, der die Insertion der C=X-Einheit von Phenylisocyanat bzw. CO₂ unter Bildung einer Rh–C(O)–X–B-Struktureinheit (X = O, N) und eine α-N(Ph)Bpin- bzw. α-OBpin-Eliminierung beinhaltet. Möglicherweise wird bei der Umsetzung mit dem Isocyanat auf Grund der hohen Oxophilie des Bors ebenfalls zunächst eine O–B-Bindung generiert. Die Ergebnisse erlauben die Annahme, dass die beschriebenen Reaktionen im Gegensatz zu der Reaktion von Kupfer(I)-Boryl-Komplexen über eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindungsbindung verlaufen.

Aufschlussreich sind ebenfalls die Resultate bezüglich des Reaktionsverhaltens von **33** gegenüber CS₂. Während bei einer stöchiometrischen Umsetzung der Komplex *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**) gebildet wird, führt die Verwendung von 0.5 Äquivalenten Schwefelkohlenstoff zu dem strukturell außergewöhnlichen μ-Carbido-Komplex *trans*-[Rh₂(μ-C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (**83**). Diese Untersuchungen sind nicht nur die ersten Studien zur Insertion von CS₂ in eine Metall-Bor-Bindung von Übergangsmetallboryl-Komplexen, sondern zeigen auch das Potential der hohen Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** auf, die bemerkenswerterweise den formalen Bindungsbruch beider C=S-Bindungen ermöglicht. Die thermodynamische Triebkraft der Reaktion könnte die Bildung der S–B-Bindung sein. Dies ist vermutlich auch der Fall bei der Reaktion von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit Tetramethylthioharnstoff, bei der *cis*-[Rh(SBpin){C(NMe₂)₂}(PEt₃)₂] (**84**) als Produkt hervor-geht. Die Entstehung eines Diaminocarbenliganden unter Spaltung der C=S-Bindung und Bildung einer SBpin-Einheit sowie die *cis*-Anordnung, die möglicherweise auf die Stärke der σ-Donoreigenschaft solcher Carbenliganden zurückzuführen ist, sind hervorzuheben. Der Mechanismus der Bildung von *trans*-[Rh(SBpin)(CS)(PEt₃)₂] (**82**) und *cis*-[Rh(SBpin){C(NMe₂)₂}(PEt₃)₂] (**84**) ist in Analogie zu dem von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) und *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt₃)₂] (**81**) zu betrachten, die Bildung von **83** erfolgt über die von **82**.

Für weitere Reaktionsstudien stellen Carbonylsulfid und Phenylthioisocyanat attraktive Substrate zur Beantwortung der Frage, ob die Bildung des Komplexes *trans*-[Rh(SBpin)(CO)(PEt₃)₂] oder die von *trans*-[Rh(OBpin)(CS)(PEt₃)₂] favorisiert ist, und zur Untermauerung der postulierten Reaktionsschritte dar. Auch die Untersuchung von Umsetzungen anderer Thiocarbonyl-Komplexe mit [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) im Hinblick auf die Bildung unsymmetrischer dinuklearer μ-Carbido-Komplex kann dazu hilfreich sein. Die bisherigen Studien legen die hohe Tendenz zu Insertionsreaktionen an dem Komplex **33** dar und offenbart die Vielfältigkeit an entstehenden Strukturmotiven.

3. ZUSAMMENFASSUNG

Die Dissertation behandelt die gezielte Darstellung von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen und die detaillierte Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens. Dabei lag der Fokus zum einen auf der Aktivierung und Funktionalisierung von C–H- und N–H-Bindungen sowie der Entwicklung von katalytischen Borylierungsreaktionen (Teil I). Zum anderen stand die Untersuchung der Reaktivität von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen gegenüber ungesättigten Verbindungen im Fokus (Teil II). Während letzteres zu einem mechanistischen Einblick in die Prozesse bei Borylierungsreaktionen von ungesättigten Verbindungen sowie zu einem allgemeinen Verständnis für die Reaktivität von Boryl-Komplexen führt, ermöglichen die in Teil I beschriebenen Studien eine Anwendung der Boryl-Komplexe in katalytischen Reaktionen zur Darstellung borylierter Substrate.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, einen zuverlässigen und effizienten Syntheseweg zur quantitativen Darstellung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) zu entwickeln, welcher sich in vorhergehenden Arbeiten bereits durch eine hohe Reaktivität ausgezeichnet hat (Abb. 159). Dieser Syntheseweg beruht auf der Umsetzung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) mit B_2pin_2 . Die problemlose Abtrennung des anfallenden Methylboronsäureesters im Vakuum ermöglicht eine einfache und saubere Darstellung.

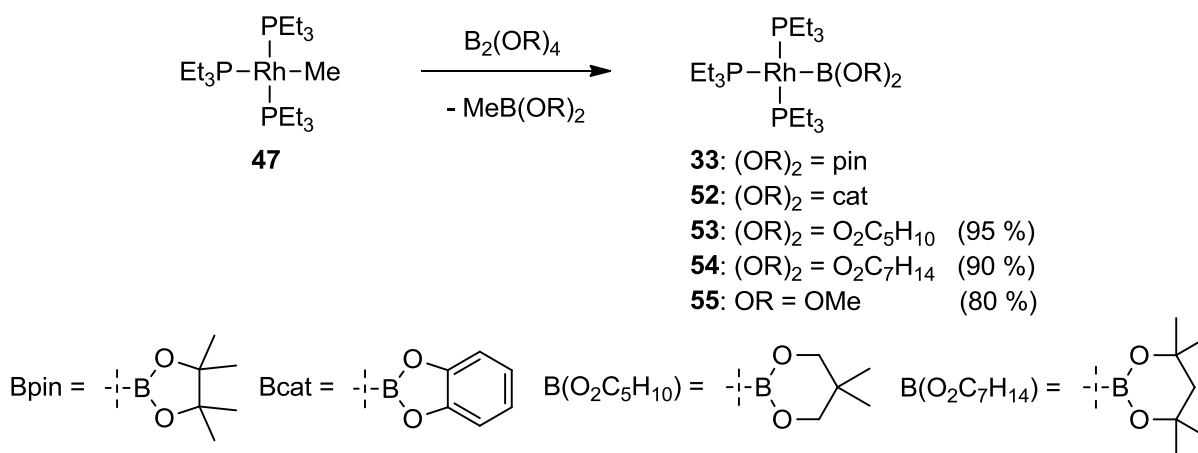


Abb. 159: Darstellung von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen der Form $[\text{Rh}\{\text{B(OR)}_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ ausgehend von $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) und Diboran.

Das Potential dieser Syntheseroute wurde außerdem anhand der Darstellung neuer Rhodium(I)-Boryl-Komplexe belegt: Sie ermöglicht die erstmalige und quantitative Synthese des Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**). Ebenfalls sind die bisher unbekannten und

3. Zusammenfassung

vielversprechenden Boryl-Komplexe $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**), $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) und $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**55**) auf diesem Weg zugänglich (Abb. 159). Die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten erlaubt eine vergleichende Abschätzung des *trans*-Einflusses der Borylliganden, wonach die $\text{B}(\text{OMe})_2$ -Gruppe den größten und die Bcat-Einheit den geringsten *trans*-Einfluss ausüben. Die zu Vergleichszwecken durchgeführten Reaktionen mit Pentafluorpyridin, Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol sowie Benzol zeigen, dass die Komplexe **52**, **53**, **54** und **56** im Wesentlichen ein außergewöhnliches, zu **33** analoges Reaktionsverhalten aufweisen. Die Verbindungen zeichnen sich u. a. durch die Fähigkeit zur C–H-Bindungsaktivierung an Benzol und zur C–F-Bindungsaktivierung an perfluorierten Aromaten, die Bevorzugung der C–H-Bindungsspaltung bei hochfluorierten Substraten und im Besonderen durch die Aktivierung der C–F-Bindungen von Pentafluorpyridin in 2-Position aus. Die Ergebnisse der vergleichenden Reaktionsuntersuchungen sowie der Darstellungen der Boryl-Komplexe führen zu dem Resultat, dass es sich bei dem Boryl-Komplex **33** um die attraktivste Ausgangsverbindung für weitere Reaktionsstudien handelt. Zur gezielten Synthese von Boronsäureester-Derivaten, die statt der Pinacoleinheit einen anderen Diol-Substituenten tragen und somit leicht veränderte Eigenschaften besitzen, sind die Boryl-Komplexe **52**, **53** und **56** wertvoll.

Das Augenmerk des ersten Teils der allgemeinen Reaktionsstudien (Teil I) lag auf der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Rhodium(I)-Boryl-Komplexen bezüglich einer gezielten Aktivierungen und Derivatisierung von C–H- und N–H-Bindungen im Sinne einer Einführung einer $\text{B}(\text{OR})_2$ -Gruppe in das Substrat.

Die Umsetzungen mit Kohlenwasserstoffen zeigten, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) aromatische C–H-Bindungen zu aktivieren und zu borylieren vermag. Exemplarisch wurde dies ebenfalls für den Komplex $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) demonstriert. Die Komplexe **33** und **53** können ferner als effiziente Katalysatoren in einer Reihe bemerkenswerter C–H-Borylierungsreaktionen von Benzol-Derivaten und fünf- oder sechsgliedrigen Heteroaromaten genutzt werden. Die Aktivierungen gelingen unter milden Bedingungen, verlaufen zumeist chemo- sowie regioselektiv und führen zu borylierten Produkten, von denen einige auf anderem Wege nicht oder nur schwer darstellbar sind.

Die Reaktionen der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe **33** und **53** gegenüber 1,3,5-Trifluorbenzol, 1,3-Difluorbenzol und 3,5-Difluorpyridin resultieren in der chemo- sowie regioselektiven Bildung der strukturell umfassend charakterisierten Aryl-Komplexe $[\text{Rh}(2,4,6-$

$\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2(\text{PET}_3)_3$ (**58**), $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PET}_3)_3]$ (**59**) und $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PET}_3)_3]$ (**60**) (Abb. 160). Diese Untersuchungen demonstrieren, dass die Boryl-Komplexe **33** und **53** zur C–H-Bindungsaktivierung an partiell fluorierten Aromaten befähigt sind und dass dabei stets die Aktivierung einer C–H- gegenüber einer C–F-Bindung bevorzugt eintritt. Der dominierende Faktor bezüglich der Regiochemie ist die Stärke der entstehenden Rhodium-Kohlenstoff-Bindung, die mit der Anzahl an Fluoratomen in *ortho*-Stellung zu dem Zentralatom korreliert. Die beobachtete Bildung der Aryl-Komplexe an Stelle der Borylierung des fluorierten Substrats kann die Folge des stabilisierenden Effekts von fluorierten Organylliganden sein. Die gebildeten Aryl-Komplexe reagieren in unterschiedlichem Maße mit dem *in situ* generierten HBpin. Im Falle der fluorierten Phenyl-Komplexe können diese mit stöchiometrischen Mengen B_2pin_2 unter Regeneration von **33** zu den fluorierten Phenylboronsäureestern umgesetzt werden (Abb. 160).

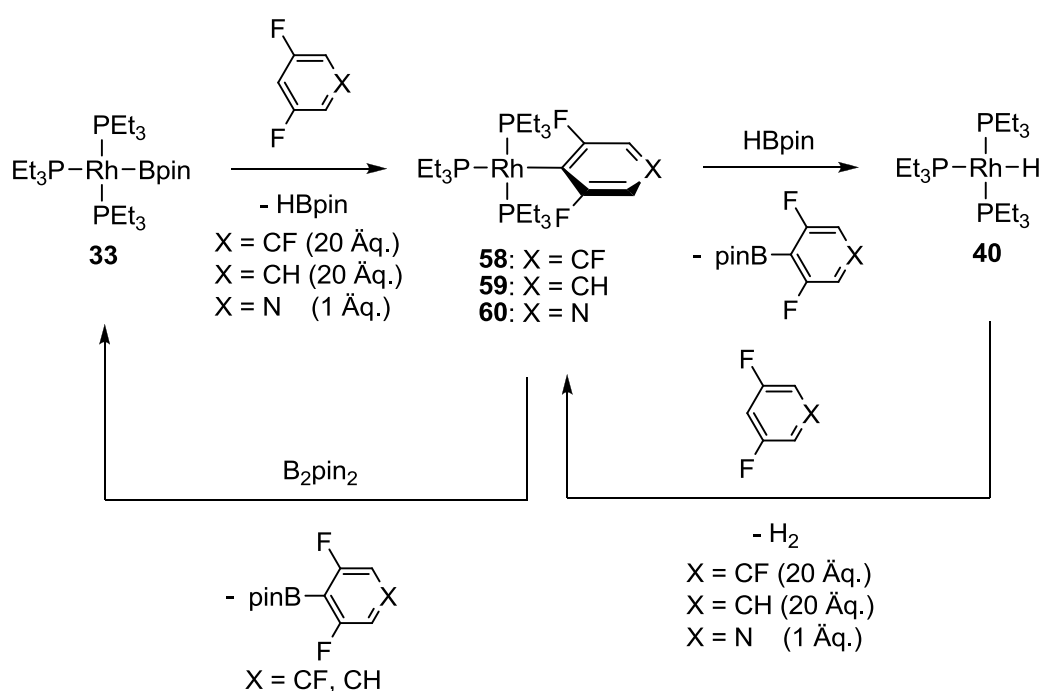
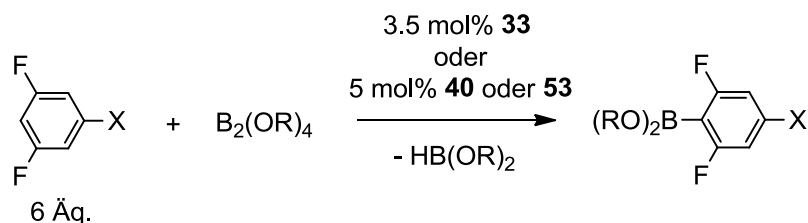


Abb. 160: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber partiell fluorierten Aromaten unter C–H-Aktivierung und Reaktionen der dargestellten Aryl-Komplexe **58** - **60** mit HBpin bzw. B_2pin_2 .

Die gezielte Untersuchung der Reaktivität des Hydrido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) zeigt bemerkenswerterweise, dass dieser ebenfalls die C–H-Bindungen von partiell fluorierten Aromaten aktiviert (Abb. 160). Hierbei wird die gleiche Regiochemie wie bei den Umsetzungen von **33** erzielt. Aufbauend auf den Beobachtungen der stöchiometrischen Umsetzungen konnten mit **33** oder **40** als Katalysator und ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol sowie B_2pin_2 ein Weg zur katalytischen Darstellung von 2-Bpin-1,3,5-

3. Zusammenfassung

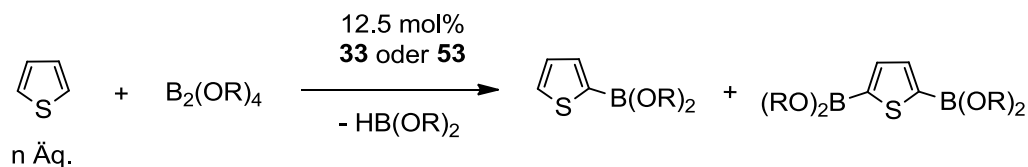
$C_6F_3H_2$ und 2-Bpin-1,3- $C_6F_2H_3$ entwickelt werden (Abb. 161). Weiterhin konnte der katalytische Zugang zu dem entsprechenden Boronsäureneopentylglycolester ausgehend von $B_2(O_2C_5H_{10})_2$ ermöglicht werden. Die umfassenden stöchiometrischen Untersuchungen geben einen tieferen Einblick in den Ablauf der katalytischen C–H-Borylierungsreaktion und klären mögliche Nebenreaktionen auf.



(OR) ₂	Katalysator	X	Ausbeute
pin	33	F	120 %, TON = 34
pin	33	H	98 %, TON = 28
pin	40	F	112 %, TON = 22
pin	40	H	83 %, TON = 17
O ₂ C ₅ H ₁₀	53	F	95 %, TON = 19
O ₂ C ₅ H ₁₀	40	F	97 %, TON = 19

Abb. 161: Katalytische Darstellung der fluorierten Arylboronsäureester 2-Bpin-1,3,5- $C_6F_3H_2$, 2-Bpin-1,3- $C_6F_2H_3$ und 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5- $C_6F_3H_2$ (als Hauptprodukte) mittels C–H-Borylierungsreaktion mit **33** bzw. **53** oder **40** als Katalysator (Die Ausbeuten basieren auf der eingesetzten Stoffmenge an Diboran und deuten darauf hin, dass *in situ* gebildetes Boran z. T. ebenfalls als Borylierungsreagenz fungiert).

Die stöchiometrischen Umsetzungen der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe **33** und **53** mit Thiophen liefern unter Bildung des Hydrido-Komplexes **40** mono- und diborylierte Thiophen-Derivate und beweisen, dass die Boryl-Komplexe zusätzlich für eine C–H-Bindungsaktivierung an fünfgliedrigen Heteroaromaten geeignet sind. Die Funktionalisierung erfolgt dabei ausschließlich in 2-Position. Unter Verwendung von **33** oder **53** ist die Entwicklung einer katalytischen C–H-Borylierungsreaktion von Thiophen gelungen (Abb. 162), die einen Zugang zu 2-B(OR)₂-C₄SH₃ und 2,5-{B(OR)₂}₂-C₄SH₂ ((OR)₂ = pin oder O₂C₅H₁₀) ermöglicht.



(OR) ₂	Katalysator	n	Ausbeute
pin	33	1	33 % + 16 %, TON = 5
pin	33	10	61 % + 11 %, TON = 6
O ₂ C ₅ H ₁₀	53	1	44 % + 16 %, TON = 6

Abb. 162: Katalytische Darstellung der Thiophenylboronsäureester 2-B(OR)₂-C₄SH₃ und 2,5-{B(OR)₂}₂-C₄SH₂ mittels C–H-Borylierungsreaktion mit **33** bzw. **53** als Katalysator (Die Ausbeuten basieren auf der eingesetzten Stoffmenge an Diboran).

Die Reaktionen der Boryl-Komplexe **33** und **53** mit verschiedensten Phenylthioethern liefern beispiellose Ergebnisse. Bei den stöchiometrischen Umsetzungen mit äquimolaren Mengen Phenyltrifluormethylsulfid entstehen unter Bildung des Hydrido-Komplexes **40** die mono- und diborylierten Aromaten 2-B(OR)₂-C₆H₄SCF₃ und 2,6-{B(OR)₂}₂-C₆H₃SCF₃ ((OR)₂ = pin oder O₂C₅H₁₀) (Abb. 163a). Die C–H-Bindungsaktivierung findet dabei selektiv in *ortho*-Stellung zu der SCF₃-Gruppe statt. Dank der Realisierung eines Katalyseprozess mit **33**, **53** oder **40** als Katalysator und B₂pin₂ als Borylierungsreagenz gelang ausgehend von den entsprechenden Aromaten die katalytische, regioselektive Darstellung von mono- und diborylierten Phenylthioether-Derivaten (Abb. 163b). Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass die SCF₃-Gruppe ebenso wie die SCH₃- und SCF₂CF₃-Gruppe in Verbindung mit **33**, **53** und **40** eine *ortho*-dirigierende Wirkung besitzen, was in der Literatur bisher nicht beobachtet wurde. Weitere funktionelle Gruppen am Aromaten in *para*-, *meta*- oder *ortho*-Stellung beeinträchtigen die Selektivität nicht. Somit bietet dieser Reaktionsweg einen Zugang zu unterschiedlichen in *ortho*-Stellung borylierten SCX₃-haltigen Aromaten (X = F, H oder X₃ = CF₂CF₃).

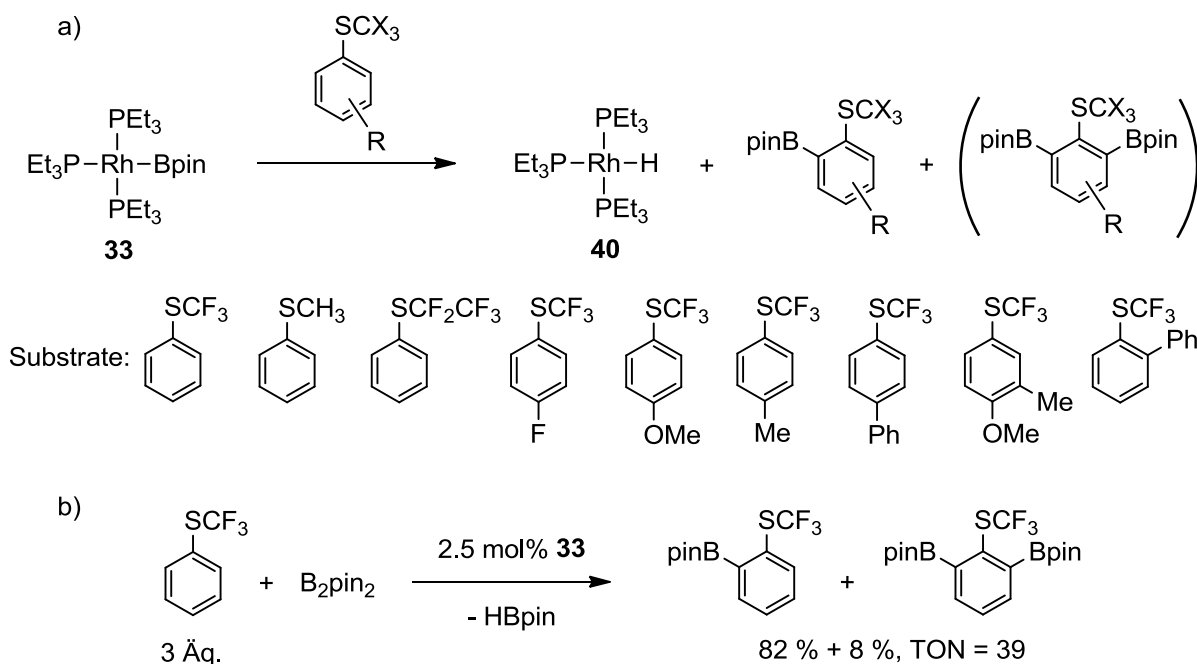


Abb. 163: a) Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber verschiedensten, teilweise funktionalisierten Phenylthioethern unter C–H-Aktivierung und Borylierung in *ortho*-Stellung und b) ein Beispiel für die katalytische Darstellung von in *ortho*-Stellung borylierten, SCF₃-haltigen Aromaten in einer C–H-Borylierungsreaktion mit **33** als Katalysator (Die Ausbeuten basieren auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂).

Allgemein zeichnen sich die beschriebenen Funktionalisierungen von Phenylthioethern, Thiophen und partiell fluorierten Benzolen durch die milden Bedingungen aus. Die

3. Zusammenfassung

Rhodium(I)-Boryl-Komplexe **33** und **53** heben sich nicht nur in dem Aspekt der Reaktionsbedingungen von anderen Rhodium-Katalysatoren ab, sondern auch bezüglich ihrer Regioselektivität von den in der Literatur für aromatische C–H-Borylierungsreaktionen bevorzugt verwendeten Iridium-Katalysatoren. Die mit **33** erzielte Regioselektivität steht im Falle der Phenylthioether im extremen Gegensatz zu der, die mit dem Katalysatorsystem $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2/\text{dtbpy}$ erzielt wird, da hierbei an Stelle von *ortho*-borylierten Arenen, ein Produktgemisch aus in *meta*- und *para*-Stellung funktionalisierten Aromaten erhalten wird. Ähnliches gilt für die mit **33** erzielte Regioselektivität bei der C–H-Borylierungsreaktion von 1,3-Difluorbenzol. Die Darstellung von außergewöhnlichen Arylboronsäureestern, wie es beispielsweise im Rahmen dieser Arbeit z. B. mit den neuartigen SCF_3 -haltigen Arylboronsäureester gelang, ist von außerordentlichem synthetischem Interesse. Das Potential und die Vielzahl der Verwendungsmöglichkeiten der dargestellten borylierten Aromaten wurden am Beispiel des monoborylierten Aromaten 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ dargelegt. Die gebildeten diborylierten Substrate gelten ebenfalls als wertvolle Synthesebausteine.

Der Hydrido-Komplex **40** zeigt überraschenderweise ebenfalls eine katalytische Aktivität bezüglich der C–H-Borylierung von Phenylthioethern, obwohl **40** gegenüber Phenyltrifluormethylsulfid keine Reaktivität zeigt. Daher kann angenommen werden, dass sich die borylierte, katalytisch aktive Spezies, welche höchstwahrscheinlich **33** ist, aus **40** und Diboran bildet. Hervorzuheben ist in diesem Kontext außerdem, dass der Hydrido-Komplex **40** ebenfalls als Katalysator zur Borylierung der C–F-Bindung von Pentafluorpyridin in 2-Position und zur C–H-Borylierung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin mit B_2pin_2 geeignet ist und im letzteren Fall sogar wesentlich höhere Selektivitäten als der Boryl-Komplex **33** liefert. Auf diesem Wege sind die perfluorierten Pyridylboronsäureester 2-Bpin- C_5NF_4 und 4-Bpin- C_5NF_4 katalytisch zugänglich (Abb. 164).

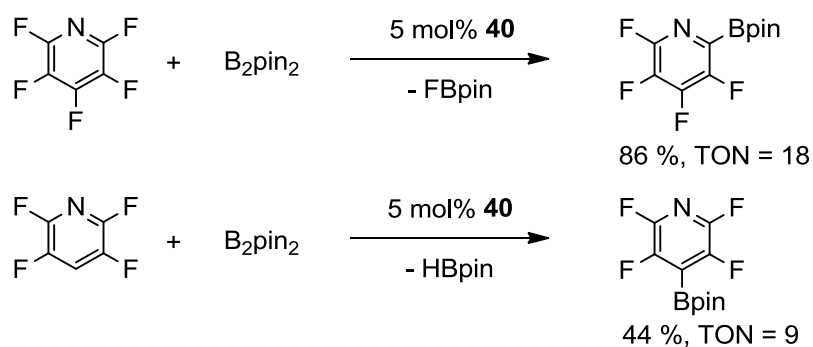


Abb. 164: Katalytische Darstellung von 2-Bpin- C_5NF_4 und 4-Bpin- C_5NF_4 (als Hauptprodukte) mittels C–F- bzw. C–H-Borylierungsreaktion mit **40** als Katalysator.

Bezüglich der Reaktionsstudien mit Aminen konnte gezeigt werden, dass der Rhodium(I)-Boryl-Komplex $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) in äquimolaren Umsetzungen N–H-Bindungen von Aminen zu aktivieren und zu borylieren vermag. Exemplarisch wurde dies ebenfalls für den Komplex $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) demonstriert. Der Komplex **33** ist außerdem ein effizienter Katalysator in N–H-Borylierungsreaktionen.

Die stöchiometrischen Umsetzungen der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe **33** und **53** mit Anilin verlaufen chemoselektiv unter Bildung des Hydrido-Komplexes und des *N*-monoborylierten Anilin-Derivats. Mit der stöchiometrischen Reaktion von **33** mit Pyrrol ist es erstmalig mit einem Rhodiumboryl-Komplex gelungen, ein sekundäres Amin zu borylieren. Bei der Verwendung von B_2pin_2 als Borylierungsreagenz und **33** als Katalysator sind auf katalytischem Wege die Verbindungen $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ und *N*-Bpin- C_4NH_4 als Hauptprodukte zugänglich (Abb. 165). Eine Borylierung der N–H-Bindung von Anilin oder Pyrrol mit Diboran war bisher unbekannt. Im Gegensatz zu der Iridium-katalysierten Umsetzung von Anilin mit HBpin wurde mit **33** keine C–H-Borylierungsreaktion beobachtet.

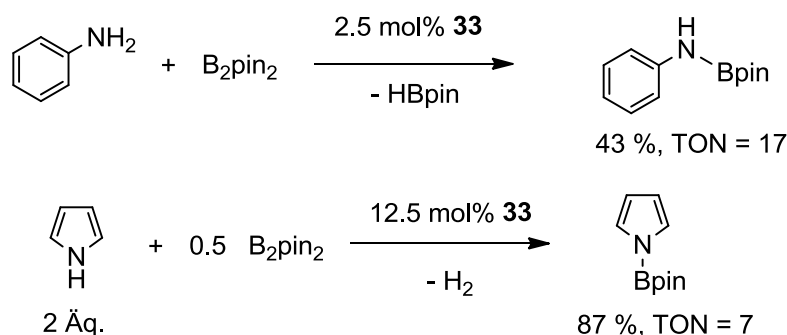


Abb. 165: Katalytische Darstellung von $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ und *N*-Bpin- C_4NH_4 (als Hauptprodukt) mittels N–H-Borylierungsreaktion mit **33** als Katalysator.

Das Augenmerk des zweiten Teils der allgemeinen Reaktionsstudien (Teil II) lag auf der Untersuchung des Reaktionsverhaltens des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) gegenüber ungesättigten Verbindungen mit einer C=X-Bindung (X = O, N, C, S). Diese erfolgte u. a. im Hinblick auf ein tieferes Verständnis für Rhodium-katalysierte Hydro- und Diborierungsreaktionen und ist auf der Identifizierung der metallorganischen Reaktionsprodukte als mögliche Intermediate bei ebendiesen Katalyseprozessen fokussiert. Die Untersuchung liefert grundlegende Ergebnisse zum Reaktionsverhalten von Boryl-Komplexen gegenüber bestimmten Substratgruppen. Es wird eine ausgeprägte Neigung des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33**, initial unter Insertion einer ungesättigten Verbindung in die Rhodium-Bor-Bindung zu reagieren, beobachtet. Dadurch konnte die erfolgreiche Aktivierung von

3. Zusammenfassung

Ketonen, Iminen, Olefinen und den Heterocumulenen CO₂, CS₂ und Phenylisocyanaten erzielt werden.

Die stöchiometrischen Umsetzungen des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** mit Ketonen, die unter Insertion der C=O-Einheit in die Rh–B-Bindung und unter selektiver Bildung einer O–B-Bindung verlaufen, ermöglichen die Darstellung des Komplexes [Rh{η³-C(CF₃)(OBpin)C₆H₅}(PEt₃)₂] (**67**) ausgehend von α,α,α-Trifluoracetophenon sowie die Synthese des Komplexes [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**) ausgehend von 9-Fluorenon (Abb. 166). Ein analoges Reaktionsverhalten wurde gegenüber Iminen beobachtet. Hierbei resultiert die Insertion der C=N-Einheit in die Rh–B-Bindung in der Bildung einer N–B-Bindung. Dies bestätigt, dass eine Rh–C- und N–B- bzw. O–B-Bindungsbildung gegenüber einer Rh–N- bzw. Rh–O- und C–B-Bindungsbildung bevorzugt ist. Ausgehend von den Ketiminen *N*-(Diphenylmethylen)anilin und *N*-(Fluoren-9-yliden)-anilin sind die Komplexe [Rh{η³-C₆H₅=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**70**) und [Rh{(η³-C₁₃H₈)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**71**) zugänglich und die Umsetzung mit Benzophenonimin führt zu den Komplexen [Rh{η⁵-CPh₂N(H)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**72**) und [Rh{CPh₂N(H)(Bpin)}(PEt₃)₃] (**72'**) (Abb. 167). Die Reaktionen mit den Aldiminen *N*-Benzylidenhexan-1-amin und *N*-Benzylidenanilin liefern die Komplexe [Rh(η³-CH{N(Hex)Bpin}C₆H₅)(PEt₃)₂] (**74**) und [Rh(η³-CH{N(Ph)Bpin}C₆H₅)(PEt₃)₂] (**75**). Letzterer reagiert in einer C–H-Aktivierungsreaktion weiter zu dem Aryl-Komplex [Rh{(C₆H₄)-*o*-N(Bpin)(CH₂Ph)}(PEt₃)₃] (**76**). Daneben wurden gezielte

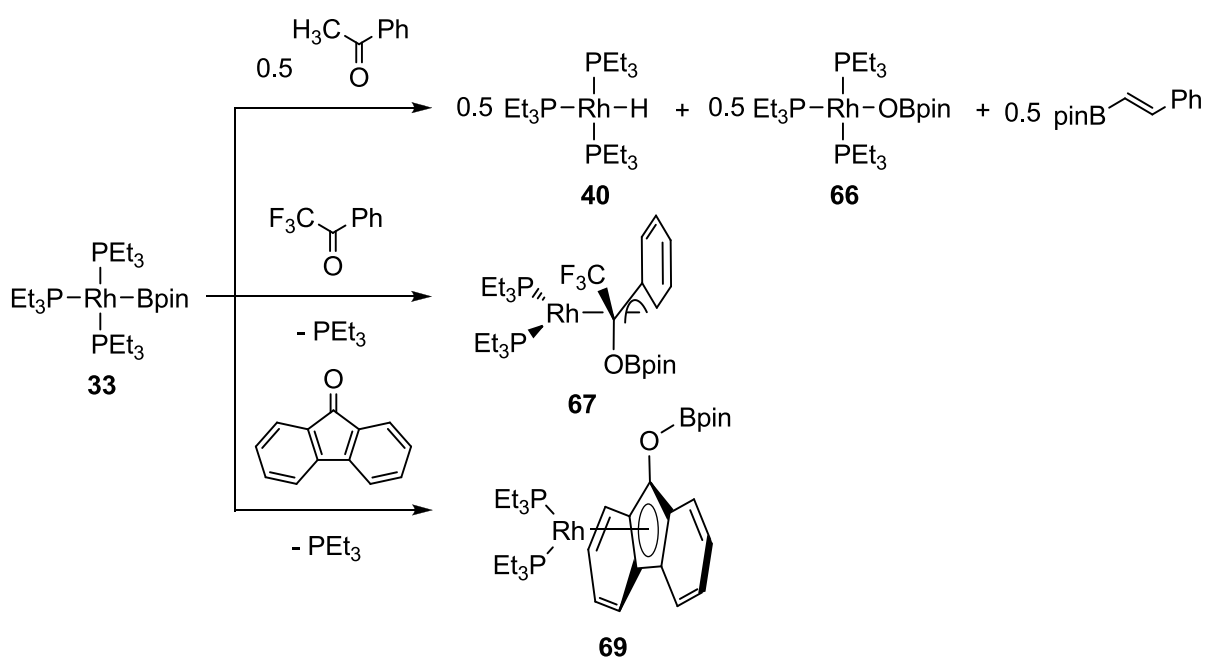


Abb. 166: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber Ketonen unter Insertion und Bildung einer O–B-Bindung.

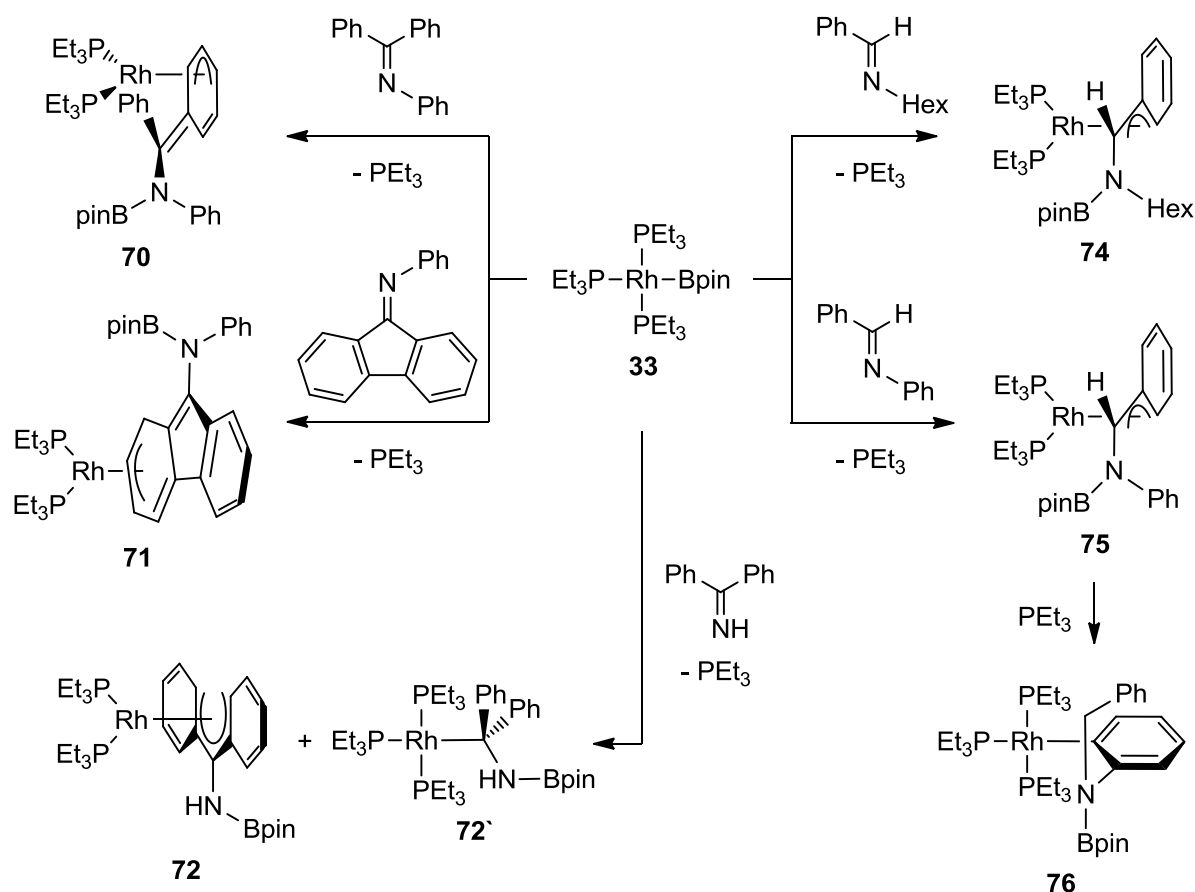


Abb. 167: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber Ketiminen und Aldiminen unter Insertion und Bildung einer N–B-Bindung.

Folgereaktionen der Insertionsprodukte präsentiert, die eine C–F-Bindungsaktivierung, eine Insertion von CO oder eine Reaktion mit B_2pin_2 beinhalten. Das bemerkenswerte dynamische Verhalten der Komplexe **70**, **71**, **72** und **72'** wurde dargelegt.

Die Studien zu der Reaktivität gegenüber Ketonen und Iminen zeigen, dass aromatische Reste in den ungesättigten Verbindungen von Vorteil sind, da so eine Stabilisierung der Insertionsprodukte durch einen η^3 - oder η^5 -Koordinationsmodus erfolgen kann, was im Fall von **70** und **71** zusätzlich mit der Bildung einer Enaminstruktur einhergeht. Die Abwesenheit von C_α -Wasserstoffatomen ist notwendig, da ansonsten eine β -H-Eliminierungsreaktion als Folgereaktion eintreten kann, wie am Beispiel von α,α,α -Trifluoracetophenon und Acetophenon verdeutlicht wurde (Abb. 166). Die Insertion von Kohlenstoff-Element-Doppelbindungen in eine Metall-Bor-Bindung gilt als Schlüsselschritt für metallkatalysierte Hydro- und Diborierungsreaktionen, wurde bisher allerdings nicht in Modellreaktionen mit Ketonen und Iminen beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit ist es somit erstmals gelungen, eine Metall-Bor-Bindung eines Boryl-Komplexes an eine C=O-Einheit eines Ketons zu addieren. Auch die Produkte der Imininsertionsreaktionen^[537] in eine Metall-Bor-

Einfachbindung sind präzedenzlos. Beachtung verdient ferner, dass keinerlei Insertionsprodukte der Reaktionen von Rhodiumboryl-Komplexe mit Alkinen und Alkenen bekannt sind. Die Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit *trans*-Stilben resultiert in der überraschenden Bildung des Komplexes $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**78**) (Abb. 168). Dies bestätigt, dass eine solche Insertionsreaktion möglich ist, zeigt aber auch die Tendenz zu β -H-Eliminierungsreaktionen auf.

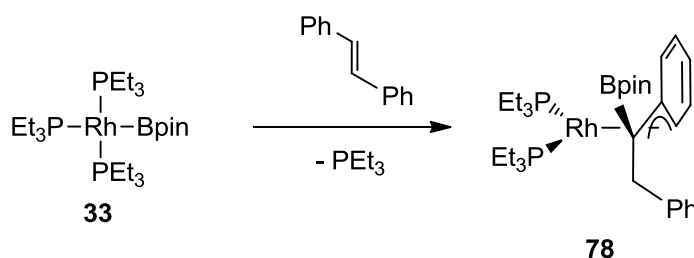


Abb. 168: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber *trans*-Stilben.

Die Umsetzungen von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Phenylisocyanat, CO_2 , CS_2 oder Tetramethylthioharnstoff, die zu der Bildung der Komplexe *trans*- $[\text{Rh}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**79**), *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**) *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**) bzw. *cis*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**84**) führen (Abb. 169), legen die hohe Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexe dar. Diese ermöglicht die Spaltung der $\text{N}=\text{C}$ -Bindung in Phenylisocyanat, der stabilen $\text{C}=\text{O}$ -Bindung in Kohlenstoffdioxid und der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung in Schwefelkohlenstoff oder Tetramethylthioharnstoff. Dabei wird im Falle der hervorzuhebenden Reaktion mit CO_2 eine $\text{O}-\text{B}$ -Bindung generiert und neben dem Boratoligand ein Carbonylligand gebildet. Analog dazu liefert PhNCO einen Carbonyl-Komplex mit einem borylierten Amidoliganden und CS_2 einen Thiocarbonyl-Komplex mit einem SBpin-Liganden. Die Umsetzung mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ resultiert ebenfalls in der Bildung eines Borylthiolatoliganden, außerdem entsteht ein Carben. Mit der Umsetzung von **33** mit Phenylisocyanat, CS_2 und Tetramethylthioharnstoff ist auch erstmals die Reaktivität von Übergangsmetallboryl-Komplexen gegenüber ebendiesen Substraten untersucht worden. Für die Bildung von **81**, **79**, **82** und **84** wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert, der jeweils eine Insertion der $\text{C}=\text{X}$ -Einheit ($\text{X} = \text{O}$, NPh oder O , S) als ersten Schritt unter Bildung einer $\text{Rh}-\text{C}(\text{Y})-\text{X}-\text{B}$ -Struktureinheit ($\text{Y} = \text{O}$, S , $(\text{NMe}_2)_2$) sowie eine α -XBpin-Eliminierung beinhaltet. Überraschenderweise führt die Umsetzung von **33** mit substöchiometrischen Mengen CS_2 oder mit **82** zu dem strukturell außergewöhnlichen μ -Carbido-Komplex *trans*- $[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**). Dies zeigt das Potential der hohen Reaktivität des Rhodium(I)-

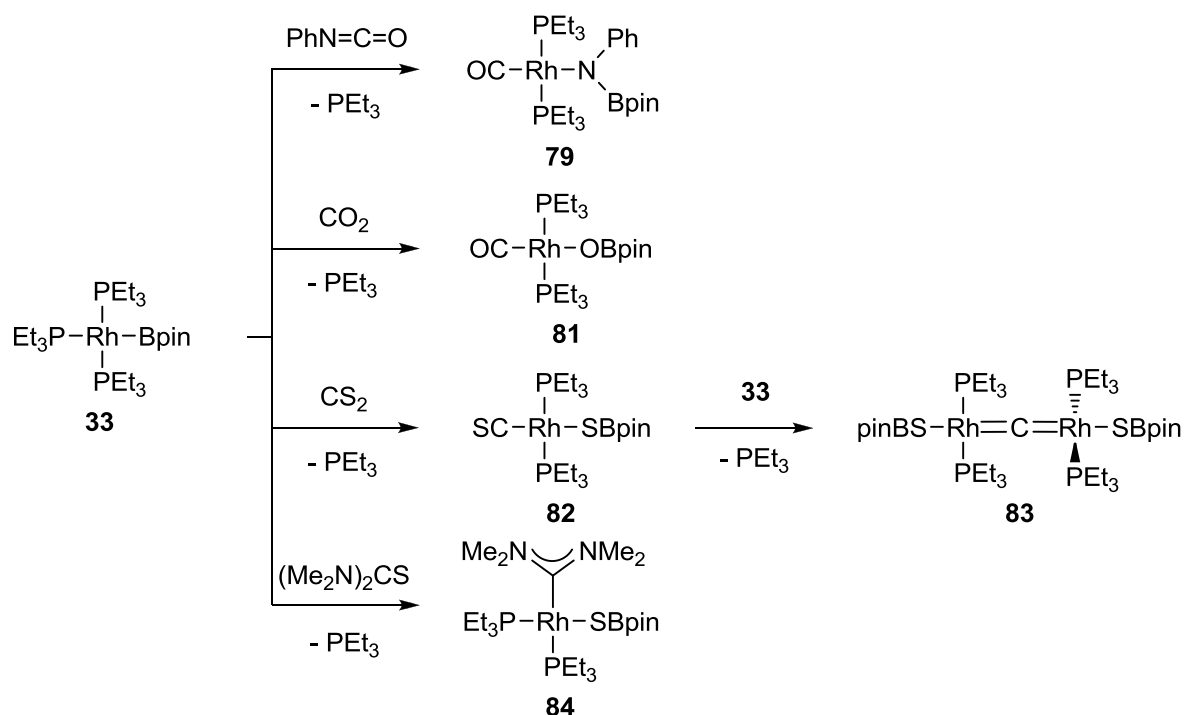


Abb. 169: Reaktivität des Rhodium(I)-Boryl-Komplexes **33** gegenüber PhNCO, CO₂, CS₂ und (Me₂N)₂CS unter Insertion und Bildung einer X–B-Bindung (X = O, N, S).

Boryl-Komplexes **33** auf, beide C=S-Bindungen in Schwefelkohlenstoff zu spalten. Die Fähigkeit zur Spaltung von C=S-Bindungen wird durch die Umsetzung von **33** mit (Me₂N)₂CS verdeutlicht. Hierbei sind die Bildung eines Diaminocarbenliganden ausgehend von einem Thioharnstoff-Derivat sowie seine *cis*-Anordnung zu dem SBpin-Liganden hervorzuheben.

Als beachtenswert stellte sich allgemein die Reaktivität von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) gegenüber schwefelhaltigen Verbindungen heraus: Das Schwefelatom spielt bei der *ortho*-Borylierungsreaktion mit Phenylthioethern eine entscheidende Rolle und die Umsetzung von **33** mit Benzothiophen führt – im Gegensatz zur C–H-Borylierungsreaktion mit Thiophen – unter Bildung des Komplexes [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (**63**) zur C–S-Bindungsspaltung. Eine Spaltung der C–S-Bindung legen ebenfalls die Ergebnisse der Umsetzungen von **33** mit SF₅-Organylen nahe. Weiterhin kommt es höchstwahrscheinlich zu S–F-Bindungsspaltungen, was in Anbetracht der hohen Inertheit der Pentafluorsulfanylgruppe höchst erstaunlich ist.

Das dargestellte Reaktivitätsspektrum der Rhodium(I)-Boryl-Komplexe zeigt die Vielseitigkeit und das Potential dieser Komplexklasse auf und verdeutlicht die Relevanz dieses Forschungsgebiets. Da Boryl-Komplexe als aktive Spezies in Borylierungsreaktionen

3. Zusammenfassung

gelten, können die dargestellten Rhodiumboryl-Komplexe einen mechanistischen Einblick in ebensolche Katalyseprozesse liefern. Es wurden Ergebnisse fundamentaler Art zu Borylliganden und zu dem Reaktionsverhalten der Boryl-Komplexe gegenüber unterschiedlichste Substratklassen wie partiell fluorierten oder SCF_3 -haltigen Benzol-Derivaten, fünf- und sechsgliedrigen Heteroaromaten, primären und sekundären Aminen, Ketonen, Aldiminen, Ketiminen, Olefinen sowie Heterocumulenen vorgestellt. Außerdem gelang im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung von Boronsäureesterderivaten als vielseitig einsetzbare Synthesebausteine, von denen einige schwer zugänglich sind oder zuvor unbekannt waren. Hierbei erwiesen sich die Rhodiumboryl-Komplexe als effiziente, selektive und vielseitig einsetzbare Katalysatoren.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt und erfolgten mit Hilfe der Schlenk-Technik oder in einer Glove-Box der Firma MBraun. Die Lösungsmittel Hexan und Benzol wurden über Natrium, THF über Kalium und Me_6Si_2 , Cyclohexan, C_6D_6 , Cyclohexan- d_{12} , Toluol- d_8 sowie Methylcyclohexan- d_{13} über einer Natrium-Kalium-Legierung getrocknet. Die anderen verwendeten Lösungsmittel wurden mit einer Doppelsäulenreinigung durch das Solvent-Purification-System der Firma MBraun (MB-SPS) getrocknet. Vor ihrer Verwendung wurden die Lösungsmittel im Vakuum entgast.

4.1.1 Instrumentelle Analytik

NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten an einem Bruker DPX 300 oder einem Bruker AV III 300 Spektrometer. Soweit nicht anders angegeben, erfolgten die Messungen bei Raumtemperatur. Als Referenz für die ^1H -NMR-Messungen dienten die Restprotonensignale der deuterierten Solventien ($\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$: $\delta = 7.16$ ppm, Cyclohexan- d_{11} : $\delta = 1.43$ ppm, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H}$: $\delta = 2.08$ ppm). Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen, die ausschließlich ^1H -entkoppelt durchgeführt wurden, wurden auf das verwendete Lösungsmittel referenziert (C_6D_6 : $\delta = 128.06$ ppm, Cyclohexan- d_{12} : $\delta = 27.23$ ppm, Toluol- d_8 : $\delta = 20.43$ ppm). Die ^{11}B -NMR-Messungen wurden gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta = 0.0$ ppm), die ^{19}F -NMR-Messungen gegen CFCl_3 ($\delta = 0.0$ ppm), die ^{29}Si -NMR-Messungen gegen SiMe_4 ($\delta = 0.0$ ppm) und die ^{31}P -NMR-Messungen gegen 85 %ige H_3PO_4 ($\delta = 0.0$ ppm) als externen Standard referenziert. Bei Verwendung von Me_6Si_2 , Cyclohexan oder *n*-Hexan als Lösungsmittel wurde in den Zwischenraum zwischen dem PFA-Inliner und dem Glas-NMR-Röhrchen C_6D_6 gefüllt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen die entsprechende Referenz (s. o.) angegeben, die Beträge der Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Zur Beschreibung der Resonanzsignalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, m = Multiplett, br = breit.

4. Experimenteller Teil

Die den Resonanzsignalen zugehörigen Kerne sind bei nicht eindeutigen Fällen durch kursive Schreibweise erkenntlich.

IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen, welches mit einem pyroelektrischen Detektor (DTGS-Detektor) sowie mit einer Golden-Gate-ATR-Einheit (Diamant; 4000 - 400 cm^{-1}) ausgestattet war. Es wurden Feststoffproben in einer Inertgasatmosphäre aus Argon vermessen.

Elementaranalysen

Die Proben wurden zur Bestimmung der C-, H-, N- und S-Gehalte in einer Inertgasatmosphäre in Silberschiffchen abgefüllt und in einer HEKAtech EURO EA 3000-Apparatur verbrannt.

GC-Massenspektrometrie

Die GC-Massenspektren wurden mittels eines Agilent Technologies 6890/5973N GC/MS-Systems aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Die Trennung erfolgte über eine Kapillarsäule (Agilent 19091S-433 Hewlett-Packard 5 MS: 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μm Filmdicke). Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (70 eV). Als Detektor wurde ein Quadrupol-Massenanalysator mit Sekundärelektronenvervielfacher genutzt.

ESI-Massenspektrometrie

Die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurden an einem Thermo Finnigan LTQ-FT Ultra Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer gemessen.

LIFDI-Massenspektrometrie

Die LIFDI-TOF-MS-Messungen wurden an einem Micromass Q-ToF-2-Massenspektrometer mit LIFDI 700-Ionenquelle (Linden CMS) durchgeführt.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten an Einkristallen an einem Stoe IPDS 2T- oder einem Bruker D8 VENTURE-Diffraktometer bei 100 K (Ausnahme bei **79**: 150 K) unter Verwendung von MoK_α -Strahlung mit $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Weitere Angaben zu den experimentellen Details sind dem Anhang zu entnehmen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[539] und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert (SHELXL-97, SHELXL-2013).^[540,541]

4.1.2 Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien

PEt_3 wurde ausgehend von EtMgBr und P(Ph)_3 synthetisiert.^[542]

Die Rhodium-Komplexe $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$ ^[543], $[\text{Rh(Ph)(PEt}_3)_3]$ (**38**)^[69], $[\text{Rh(F)(PEt}_3)_3]$ (**39**)^[83], $[\text{Rh(H)(PEt}_3)_3]$ (**40**)^[89], $[\text{Rh(Cl)(PEt}_3)_3]$ (**51**)^[445] wurden in Anlehnung an bekannte Vorschriften ausgehend von $\text{RhCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ dargestellt.

Die Darstellung des Iridium-Komplexes $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2]_2$ erfolgte in Anlehnung an bekannte Vorschriften ausgehend von $\text{IrCl}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$.^[544]

Die Diborane $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ^[255] und $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ^[248,256] wurden ausgehend von $\text{B(NMe}_2)_3$ und BBr_3 nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Die Darstellung der Ether 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid und 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol erfolgte ausgehend von den entsprechenden Phenol-Derivaten nach einer Standard-Vorschrift.^[371,372] Phenylperfluorethylsulfid wurde nach einer Literaturvorschrift dargestellt.^[370]

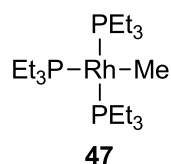
Die Imine *N*-(Diphenylmethylen)anilin,^[545] *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin,^[546] und *N*-Benzyldenhexan-1-amin^[547] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Für die säulenchromatographische Aufreinigung diente Kieselgel-60 (40 - 63 μm) und Aluminiumoxid (50 - 200 μm) als stationäre Phase. Aluminiumoxid wurde vor dem Gebrauch aktiviert. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-60-Aluminiumplatten (0.25 mm) mit dem UV-Fluoreszenzindikator F_{254} verwendet.

4.2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNGEN

4.2.1 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.1 SYNTHESE VON RHODIUM(I)-BORYL-KOMPLEXEN" beschriebenen Reaktionen

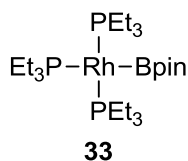
Modifizierte Darstellung von [Rh(Me)(PEt₃)₃] (**47**)^[314]



Zu einer Lösung aus [Rh(μ-Cl)(COE)₂]₂ (320 mg, 0.45 mmol) in THF (8 mL) wird PEt₃ (0.39 mL, 2.90 mmol, 6.5 Äq.) gegeben und für 1 h bei RT gerührt. Eine MeMgBr-Lösung (0.30 mL, 0.90 mmol, 2 Äq., 3 M in Et₂O) wird tropfenweise hinzugegeben. Nach dreistündigem Rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 · 3 mL) extrahiert. Die Extrakte werden über Celite filtriert, welche mit *n*-Hexan (3 · 1 mL) gewaschen wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird ein rotes Öl erhalten. Die Identifizierung von **47** erfolgte anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten.^[314]

Ausbeute: 335 mg (80 %).

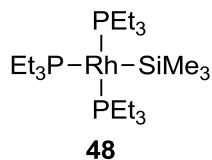
Optimierte Darstellung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**)^[69]



Zu einer Lösung aus [Rh(Me)(PEt₃)₃] (**47**) (18.8 mg, 40 μmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird B₂pin₂ (10.2 mg, 40 μmol, 1 Äq.) gegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach kurzer Zeit kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Anwesenheit von geringen Mengen [Rh(SiMe₃)(PEt₃)₃] (**48**) nachgewiesen werden. Nach 2 h ist der vollständige Umsatz von **47** sowie **48** und die quantitative Bildung von **33** detektierbar. Mittels GC-MS-Messung kann die Entstehung von MeBpin sowie Me₃SiBpin nachgewiesen werden. Ferner wird für MeBpin^[240,241] und Me₃SiBpin ein Signal bei δ = 34.0 ppm im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum

wird ein orangefarbenes Öl erhalten, das quantitativ **33** enthält.. Die Identifizierung von **33** erfolgte anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten.^[69]

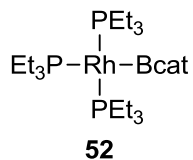
Analytische Daten für [Rh(SiMe₃)(PEt₃)₃] (48**):**



²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, Me₆Si₂): δ = 12.8 (m) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 11.6 (br d, *J* = 155 Hz) ppm.

Darstellung von [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (52**)**



Zu einer Lösung aus [Rh(Me)(PEt₃)₃] (**47**) (18.8 mg, 40 μmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird B₂cat₂ gegeben (9.5 mg, 40 μmol, 1 Äq.) und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 h kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum die Anwesenheit von [Rh(SiMe₃)(PEt₃)₃] (**48**) nachgewiesen werden. Nach 1 d ist der vollständige Umsatz von **47** sowie **48** und die quantitative Bildung von **52** detektierbar. Während der Reaktion löst sich B₂cat₂. Mittels GC-MS-Messung kann die Bildung von MeBcat sowie Me₃SiBcat nachgewiesen werden. Ferner wird für MeBcat^[32,251] und Me₃SiBcat ein Signal bei δ = 35.2 ppm im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein orange-rotes Öl erhalten, das quantitativ **52** enthält.

Analytische Daten für [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (52**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂, 203 K): δ = 7.38 (m, 2 H, CH_{ar}), 7.18 (m, 2 H, CH_{ar}), 2.05 (qm, *J*_{H,H} = 7 Hz, 18 H, CH₂), 1.57 (tm, *J*_{H,H} = 7 Hz, 27 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 53 (br s, Δ*v*_{1/2} = 750 Hz) ppm.

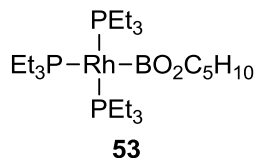
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 17.0 (br d, *J* = 142 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d₈, 203 K): δ = 19.6 (dd, *J*_{Rh,P} = 156 Hz, *J*_{P,P} = 34 Hz, 2 P, P_{cis}), 11.2 (dt, *J*_{Rh,P} = 120 Hz, *J*_{P,P} = 34 Hz, 1 P, P_{trans}) ppm.

4. Experimenteller Teil

MS (LIFDI, Me₆Si₂): $m/z = 576$ [M]⁺.

Darstellung von [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**)



Zu einer Lösung aus [Rh(Me)(PEt₃)₃] (**47**) (18.8 mg, 40 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird B₂(O₂C₅H₁₀)₂ (9.0 mg, 40 μmol, 1 Äq.) gegeben. Nach 4-5 d kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **47** und die Bildung von **53** (zu 95 %) detektiert werden. Weiterhin wird die Bildung von geringen Mengen [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (5 % laut Integralverhältnis der ³¹P{¹H}-NMR-Signale) beobachtet, die auf geringste Wasserspuren zurückzuführen ist. Die Entstehung von MeBO₂C₅H₁₀^[254] kann mittels GC-MS-Messung und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie (δ = 30.6 ppm) nachgewiesen werden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein orangefarbenes Öl erhalten, das zu 95 % **53** enthält.

Analytische Daten für [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (53**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ = 3.59 (s, 4 H, CH₂), 1.80 (qm, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 18 H, CH₂), 1.27 (tm, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 27 H, CH₃), 1.09 (s, 6 H, CH₃) ppm.

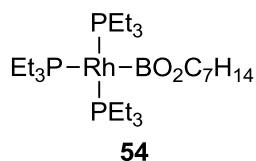
¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, Cyclohexan): δ = 47.5 (br s, Δ $v_{1/2} = 800$ Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ = 16.8 (br d, $J = 155$ Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d₈, 193 K): δ = 21.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 176$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 29$ Hz, 2 P, P_{cis}), 12.1 (dm, $J_{\text{Rh,P}} = 115$ Hz, 1 P, P_{trans}) ppm.

MS (LIFDI, Cyclohexan): $m/z = 570$ [M]⁺.

Darstellung von [Rh(BO₂C₇H₁₄)(PEt₃)₃] (**54**)



Zu einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Me})(\text{PEt}_3)_3]$ (**47**) (18.8 mg, 40 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14})_2$ (11.3 mg, 40 μmol , 1 Äq.) gegeben. Nach 25 d kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **47** und die Bildung von **54** (zu 90 %) detektiert werden. Weiterhin wird die Bildung von geringen Mengen $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) (10 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) beobachtet, die auf geringste Wasserspuren zurückzuführen ist. Die Entstehung von $\text{MeBO}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$ kann mittels GC-MS-Messung und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ($\delta = 34.0$ ppm) nachgewiesen werden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein orangefarbenes Öl erhalten, das zu 90 % **54** enthält.

Analytische Daten für $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (54**):**

^1H -NMR (300.1 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 1.89$ (s, 2 H, CH_2), 1.82 (qm, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 18 H, CH_2), 1.46 (s, 12 H, CH_3), 1.27 (tm, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 27 H, CH_3) ppm.

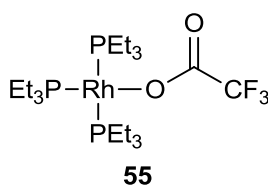
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 46.0$ (br s, $\Delta\nu_{1/2} = 600$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 15.8$ (br d, $J = 156$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 200 K): $\delta = 20.3$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 175$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz, 2 P, P_{cis}), 11.0 (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 112$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 28$ Hz, 1 P, P_{trans}) ppm.

MS (LIFDI, Cyclohexan): $m/z = 598$ $[\text{M}]^+$.

Darstellung von $[\text{Rh}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (55**):**



Eine Suspension aus $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ (**51**) (110 mg, 0.22 mmol) und $\text{NaOC}(\text{O})\text{CF}_3$ (150 mg, 1.10 mmol, 5 Äq.) in Et_2O (4 mL) wird für 2.5 d bei RT gerührt. Anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionslösung kann das Verhältnis von Edukt zu Produkt von 5 : 1 bestimmt werden. Längeres Rühren führt nicht zur vollständigen Umsetzung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 · 2 mL) extrahiert. Die Lösung wird eingeeengt und bei -30°C gelagert. Die erhaltenen orangefarbenen Kristalle werden separiert und erneut in *n*-Hexan kristallisiert. Nach

4. Experimenteller Teil

Separation des Feststoffs von der Lösung, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen der Kristalle im Vakuum wird ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 73 mg (58 %).

Analytische Daten für [Rh(OC(O)CF₃)(PEt₃)₃] (55**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.46 (m, 9 H, CH₂), 1.24 (m, 6 H, CH₂), 1.07 (m, 18 H, CH₃), 1.00 (m, 12 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 160.8 (q, *J*_{F,C} = 33 Hz, CO), 117.5 (qd, *J*_{F,C} = 293 Hz, *J*_{Rh,C} = 7 Hz, CF₃), 20.7 (d, *J*_{P,C} = 27 Hz, CH₂), 17.1 (t, *J* = 11 Hz, CH₂), 9.1 (CH₃), 8.8 (CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -74.4 (s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 39.7 (dt, *J*_{Rh,P} = 182 Hz, *J*_{P,P} = 44 Hz, 1 P, P_{trans}), 19.2 (dd, *J*_{Rh,P} = 141 Hz, *J*_{P,P} = 44 Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1684 (*v*_{asym}, CO), 1455 (*v*_{sym}, CO) cm⁻¹.

Elementaranalyse (%) für C₂₀H₄₅F₃O₂P₃Rh (570.39 g/mol): Ber. C 42.11, H 7.95, Gef. C 42.46, H 7.94.

Umsetzung von [Rh(OC(O)CF₃)(PEt₃)₃] (55**) mit Diboran**

In einem typischen Ansatz wird eine Lösung aus [Rh(OC(O)CF₃)(PEt₃)₃] (**55**) (20.0 mg, 35 μmol) in *n*-Hexan oder Me₆Si₂ (0.3 mL) in einem NMR-Röhrchen mit Diboran (35 μmol, 1 Äq.) versetzt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt.

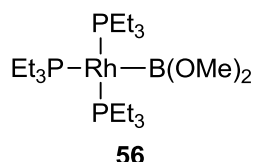
Diboran	Bedingungen	Beobachtung
B ₂ pin ₂	<i>n</i> -Hexan, RT, 3 h	Keine Reaktion
B ₂ cat ₂	<i>n</i> -Hexan, RT, 3 h	Vollständiger Umsatz von 55 , einige nicht-identifizierte Produkte, darunter kein Rhodium(I)-Boryl-Komplex
B ₂ (O ₂ C ₅ H ₁₀) ₂	<i>n</i> -Hexan, RT, 3 h	Keine Reaktion
B ₂ (O ₂ C ₇ H ₁₄) ₂	Me ₆ Si ₂ , 40 °C, 2 h	Keine Reaktion

Umsetzung von [Rh(X)(PEt₃)₃] (47, X = Me; 39, X = F; 48, X = SiMe₃; 55, X = OC(O)CF₃) mit B₂(NMe₂)₄

In einem typischen Ansatz wird eine Lösung aus [Rh(X)(PEt₃)₃] (**47**, **39**, **48** oder **55**) (etwa 30 µmol) in *n*-Hexan oder Me₆Si₂ (0.3 mL) in einem NMR-Röhrchen mit B₂(NMe₂)₄ (10 µL) versetzt und der Reaktionsfortschritt NMR-spektroskopisch verfolgt.

[Rh(X)(PEt ₃) ₃]	Bedingungen	Beobachtung
[Rh(Me)(PEt ₃) ₃]	<i>n</i> -Hexan, 70 °C, 20 h	Keine Reaktion
	<i>n</i> -Hexan, Bestrahlung, 18 h	Keine Reaktion
[Rh(F)(PEt ₃) ₃]	<i>n</i> -Hexan, RT, 3 h	Keine Reaktion
[Rh(SiMe ₃)(PEt ₃) ₃] ₂	Me ₆ Si ₂ , RT, 1 d	Keine Reaktion
[Rh(OC(O)CF ₃)(PEt ₃) ₃]	Me ₆ Si ₂ , 40 °C, 2 h	Keine Reaktion

Umsetzung von [Rh(Me)(PEt₃)₃] (47) mit B₂(OMe)₄ zur Darstellung von [Rh{B(OMe)₂}(PEt₃)₃] (56)



Zu einer Lösung aus [Rh(Me)(PEt₃)₃] (**47**) (27.3 mg, 58 µmol) in *n*-Hexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird B₂(OMe)₄ (5 µL) gegeben und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 7 h kann im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **47** und die Bildung von **56** detektiert werden. Weiterhin wird die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (20 % laut Integralverhältnis der ³¹P{¹H}-NMR-Signale) beobachtet. Die Entstehung von MeB(OMe)₂^[548] kann mittels GC-MS-Messung und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektroskopie (δ = 31.9 ppm) nachgewiesen werden.

Analytische Daten für [Rh{B(OMe)₂}(PEt₃)₃] (56**):**

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 49.5 (br s, Δν_{1/2} = 650 Hz) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 14.6 (br s) ppm.

4. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): $\delta = 21.8$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 168$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 30$ Hz, 2 P, P_{cis}), 17.0 (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 108$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 30$ Hz, 1 P, P_{trans}) ppm.

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{PET}_3)_3]$ (**52**, $(\text{OR})_2 = \text{cat}$; **53**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$; **54**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$; **56**, $\text{OR} = \text{OMe}$) mit Pentafluorpyridin

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PET}_3)_3]$ (**52**) (15.3 mg, 27 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (3 μL , 27 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 h bei RT kann die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PET}_3)_3]$ (**44**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Komplex **44** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[69]

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PET}_3)_3]$ (**52**) (17.9 mg, 31 μmol) und B_2cat_2 (7.4 mg, 31 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (3.4 μL , 31 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie die Bildung geringer Mengen 2-Bcat- C_5NF_4 (15 % laut Integralverhältnis der ^{19}F -NMR-Signale) beobachtet. Die Identifizierung von 2-Bcat- C_5NF_4 erfolgte anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten.^[150]

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**) (34.3 mg, 60 μmol , 90 %) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (10 μL , 91 μmol , 1.5 Äq.) versetzt. Nach 20 min bei RT kann der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PET}_3)_3]$ (**44**) und $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PET}_3)_3]$ (**41**) im Verhältnis von 8 : 1 (basierend auf dem Integralverhältnis der Signale des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung) detektiert werden. Die Entstehung von **41** ist auf die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**), welches in kleinen Mengen in der Reaktionslösung enthalten ist, mit Pentafluorpyridin zurückzuführen. Die Komplexe **44** und **41** wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[69,122]

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**) (16.0 mg, 28 μmol) und $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ (19.0 mg, 84 μmol , 3 Äq.) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (10 μL , 84 μmol , 3 Äq.) versetzt. Nach 16 h bei RT wird mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie die Bildung von 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-C}_5\text{NF}_4$ zu 15 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an Pentafluorpyridin) beobachten. Nach 7 d ist Pentafluorpyridin zu 70 % zu 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-C}_5\text{NF}_4$ umgesetzt.

^{19}F -NMR-spektroskopische Daten für 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ - C_5NF_4 :

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Cyclohexan): $\delta = -83.3$ (ddd, $J_{\text{F,F}} = 28$ Hz, $J_{\text{F,F}} = J_{\text{F,F}} = 18$ Hz, 1 F), -139.8 (ddd, $J_{\text{F,F}} = 28$ Hz, $J_{\text{F,F}} = 20$ Hz, $J_{\text{F,F}} = 7$ Hz, 1 F), -143.8 (q, $J_{\text{F,F}} = 18$ Hz, 1 F), -157.2 (ddd, $J_{\text{F,F}} = 28$ Hz, $J_{\text{F,F}} = 18$ Hz, $J_{\text{F,F}} = 7$ Hz, 1 F) ppm.

c) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) (39.5 mg, 66 μmol , 85 %) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (8.5 μL , 77 μmol , 1.2 Äq.) versetzt. Nach 30 min bei RT kann der vollständige Umsatz von **54** und die Bildung von $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) und $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**) im Verhältnis von 9 : 1 (basierend auf dem Integralverhältnis der Signale des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung) detektiert werden. Die Entstehung von **41** ist auf die Reaktion von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**), welches in kleinen Mengen in der Reaktionslösung enthalten ist, mit Pentafluorpyridin zurückzuführen. Die Komplexe **44** und **41** wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[69,122]

d) Eine Lösung aus $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OMe})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**56**) (14.5 mg, 28 μmol , 70 %) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorpyridin (4.5 μL , 41 μmol , 1.45 Äq.) versetzt. Nach 20 min bei RT kann der vollständige Umsatz von **56** und die Bildung von $[\text{Rh}(2\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**44**) (75 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) sowie weiterer Komplexe (u. a. $[\text{Rh}(4\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**)) detektiert werden. Die Komplexe $[\text{Rh}(\text{SiMe}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**48**) und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**), die in der Reaktionslösung zu 30 % enthalten sind, führen ebenfalls zur C–F-Aktivierung. Die Komplexe **44** und **41** wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[69,122]

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (52**, $(\text{OR})_2 = \text{cat}$; **53**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$; **54**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$) mit Hexafluorbenzol**

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) (30.3 mg, 52 μmol) in Cyclohexan- d_{12} (0.15 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Hexafluorbenzol (300 μL , 2.63 mmol, 50 Äq.) versetzt. Nach 6 h bei RT kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden. Nach 16 h bei 60 °C wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie die Bildung eines Produktgemisches detektiert, das u. a. den Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) (40 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale in der Reaktionslösung) enthält. Der Komplex **42** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[123]

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) (23.9 mg, 42 μmol , 90 %) in Cyclohexan- d_{12} (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Hexafluorbenzol (240 μL , 2.10 mmol, 50 Äq.) versetzt. Nach 2 h bei RT kann der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) (90 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) detektiert werden. Der Komplex **42** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[123]

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) (28.1 mg, 47 μmol , 90 %) in Cyclohexan- d_{12} (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Hexafluorbenzol (270 μL , 2.36 mmol, 50 Äq.) versetzt. Nach 2 h bei RT kann der vollständige Umsatz von **54** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) (85 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) detektiert werden. Der Komplex **42** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[123]

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**, $(\text{OR})_2 = \text{cat}$; **53**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) mit Pentafluorbenzol

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) (33.6 mg, 58 μmol) in Me_6Si_2 (0.25 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorbenzol (111 μL , 1.45 mmol, 25 Äq.) versetzt. Nach 8 h bei RT kann der vollständige Umsatz von **52** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) detektiert werden. Der Komplex **42** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[123]

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) (15.3 mg, 26 μmol) in Me_6Si_2 (0.25 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit B_2cat_2 (6.3 mg, 26 μmol , 1 Äq.) und Pentafluorbenzol (5.9 μL , 53 μmol , 2 Äq.) versetzt und gerührt. Nach 2 h bei RT lässt sich mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie neben der Anwesenheit von Pentafluorbenzol die Bildung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{Bcat}$ im Reaktionsgemisch detektieren. Das Integralverhältnis der ^{19}F -NMR-Signale belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 6 : 1. Die Verbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{Bcat}$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[275]

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) (28.7 mg, 50 μmol , 90 %) in Cyclohexan- d_{12} (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pentafluorbenzol (28 μL , 252 μmol , 5 Äq.) versetzt. Nach 30 min bei RT kann der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PEt}_3)_3]$ (**42**) (90 % laut Integralverhältnis der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) detektiert

werden. Weiterhin wird in geringen Mengen der bereits vor der Reaktion enthaltene Komplex $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Der Komplex **42** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[123]

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\text{B}(\text{OR})_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (52**, $(\text{OR})_2 = \text{cat}$; **53**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$; **54**, $(\text{OR})_2 = \text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$) mit C_6D_6**

a) $[\text{Rh}(\text{Bcat})(\text{PEt}_3)_3]$ (**52**) (16.1 mg, 28 μmol) wird in einem PFA-Inliner in C_6D_6 (0.15 mL) gelöst. Nach 4 d bei 50 °C kann NMR-spektroskopisch keine Reaktion beobachtet werden.

b) $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) (27.4 mg, 48 μmol , 95 %) wird in einem PFA-Inliner in C_6D_6 (0.25 mL) gelöst. Nach 16 h bei 50 °C kann der vollständige Umsatz von **53** und die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Mittels GC-MS-Messung und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ($\delta = 27.2$ ppm) kann die Entstehung von $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ nachgewiesen werden. Die Verbindung $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten von $\text{PhBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ identifiziert.^[254,277]

c) $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14})(\text{PEt}_3)_3]$ (**54**) (16.1 mg, 27 μmol , 88 %) wird in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen in C_6D_6 (0.2 mL) gelöst. Nach 30 h bei 50 °C kann der vollständige Umsatz von **54** und die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum detektiert werden. Mittels GC-MS-Messung und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie kann die Entstehung von $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$ nachgewiesen werden.

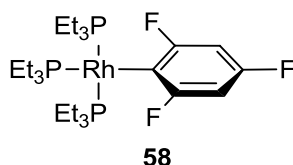
Analytische Daten für $\text{C}_6\text{D}_5\text{BO}_2\text{C}_7\text{H}_{14}$:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.2$ (s) ppm.

GC-MS: $m/z = 223$ $[\text{M}]^+$, 208 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

4.2.2 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.2 C–H-AKTIVIERUNG" beschriebenen Reaktionen

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit 1,3,5-Trifluorbenzol: Darstellung von [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (34.6 mg, 59 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (122 μL, 1.18 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**) im Stoffmengenverhältnis von 2.5 : 1 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von HBpin und 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ¹⁹F-NMR-Signale von **58** und 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der Rückstand wird in Toluol-d₈ gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K werden die Komplexe *mer*-[Rh(H)₃(PEt₃)₃] (**61**) und *fac*-[Rh(H)₃(PEt₃)₃] (**62**) in Spuren (4 und 1 %, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an **33**) detektiert. Die Verbindung 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[25,201,310,324]

Zur Isolierung von **58** wird dieser aus dem Reaktionsgemisch in *n*-Hexan bei -30 °C auskristallisiert und anschließend umkristallisiert. Auf diese Weise werden ebenfalls für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten.

Bei einem Ansatz mit [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (111 mg, 0.19 mmol) in einem PFA-Gefäß unter Rühren für 4 h werden nach zweifachem Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -30 °C 31 mg (53 μmol, 28 %) eines organefarbenen Feststoffs erhalten.

Analytische Daten für [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (58**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.60 (m, br s im ¹H{¹⁹F}-NMR-Spektrum, 2 H, CH_{ar}), 1.46 (m, q im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, J_{H,H} = 8, 6 Hz, CH₂), 1.36 (m, q im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, J_{H,H} = 8, 12 Hz, CH₂), 1.06 (m, t im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, J_{H,H} = 8, 9 Hz, CH₃), 1.03 (m, t im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, J_{H,H} = 7, 18 Hz, CH₃) ppm.

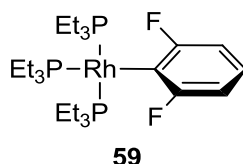
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 167.8 (ddd, $J_{\text{F,C}} = 234$ Hz, $J = 31$ Hz, $J_{\text{F,C}} = 14$ Hz, CF), 161.3 (dt, $J_{\text{F,C}} = 237$ Hz, $J_{\text{F,C}} = 14$ Hz, CF), 98.0 (dd, $J_{\text{F,C}} = 38$ Hz, $J_{\text{F,C}} = 22$ Hz, CH_{ar}), 20.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 18$ Hz, $J = 3$ Hz, CH_2), 18.3 (t, $J = 10$ Hz, CH_2), 8.8 (CH_3), 8.6 (CH_3) ppm. Das Signal des Rhodium-gebundenen quaternären Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -77.2 (ddm, $J = 16$ Hz, $J = 10$ Hz, 2 F), -121.1 (m, 1 F) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 19.6 (dtt, $J_{\text{Rh,P}} = 132$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 39$ Hz, $J_{\text{F,P}} = 13$ Hz, 1 P, P_{trans}), 15.0 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 145$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 39$ Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{P}_3\text{Rh}$ (588.45 g/mol): Ber. C 48.99, H 8.05, Gef. C 49.08, H 8.25.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit 1,3-Difluorbenzol: Darstellung von $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**)



Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (43.3 mg, 74 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3-Difluorbenzol (145 μL , 1.48 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) im Stoffmengenverhältnis von 2.2 : 1 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von HBpin und 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ^{19}F -NMR-Signale von **59** und 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der Rückstand wird in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K werden die Komplexe *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**17**) und *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) in Spuren (6 und 2 %, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an **33**) detektiert. Die Verbindung 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[311,325]

Zur Isolierung von **59** wird dieser aus dem Reaktionsgemisch in *n*-Hexan bei -30 °C auskristallisiert und anschließend umkristallisiert. Auf diese Weise werden ebenfalls für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten.

4. Experimenteller Teil

Bei einem Ansatz mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (103 mg, 0.18 mmol) in einem PFA-Gefäß unter Rühren für 5 h werden nach zweifachem Umkristallisieren in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 26 mg (46 μmol , 26 %) eines organefarbenen Feststoffs erhalten.

Analytische Daten für $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**):

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.87$ (m, 1 H, CH_{ar}), 6.77 (dm, $J_{\text{H,H}} = 6$, 2 H, CH_{ar}), 1.60 (m, q im $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 7$, 6 H, CH_2), 1.51 (m, q im $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 7$, 12 H, CH_2), 1.20 (m, t im $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 7$, 9 H, CH_3), 1.17 (m, t im $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 7$, 18 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 169.1$ (dd, $J_{\text{F,C}} = 223\text{ Hz}$, $J_{\text{Rh,C}} = 25\text{ Hz}$, CF), 124.1 (t, $J_{\text{F,C}} = 8\text{ Hz}$, CH_{ar}), 109.3 (d, $J_{\text{F,C}} = 34\text{ Hz}$, CH_{ar}), 20.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 17\text{ Hz}$, CH_2), 18.4 (t, $J = 11\text{ Hz}$, CH_2), 8.9 (CH_3), 8.6 (CH_3) ppm. Das Signal des Rhodium-gebundenen quaternären Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Me_6Si_2): $\delta = -79.3$ (ddt, $J_{\text{Rh,F}} \approx J_{\text{P,F}} \approx 13\text{ Hz}$, $J_{\text{P,F}} = 5\text{ Hz}$) ppm.

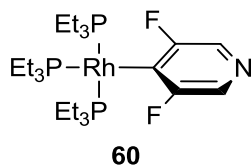
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.9$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 129\text{ Hz}$, $J_{\text{P,P}} = 39\text{ Hz}$, $J_{\text{F,P}} = 13\text{ Hz}$, 1 P, P_{trans}), 14.6 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 145\text{ Hz}$, $J_{\text{P,P}} = 39\text{ Hz}$, 2 P, P_{cis}) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{P}_3\text{Rh}$ (570.46 g/mol): Ber. C 50.53, H 8.48, Gef. C 50.96, H 8.61.

Vergleich der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit 1,3,5-Trifluorbenzol und 1,3-Difluorbenzol

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (29.8 mg, 51 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (105 μL , 1.02 mmol, 20 Äq.) oder 1,3-Difluorbenzol (100 μL , 1.02 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 7 h bei RT ist laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie **33** in der Reaktion mit 1,3,5-Trifluorbenzol zu 86 % zu $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) umgesetzt und in der Reaktion mit 1,3-Difluorbenzol zu 73 % zu $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) umgesetzt.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit 3,5-Difluorpyridin: Darstellung von [Rh{4-(3,5-C₅NF₂H₂)}(PEt₃)₃] (60)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (36.4 mg, 62 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 3,5-Difluorpyridin (6 μL, 62 μmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 3 h bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{4-(3,5-C₅NF₂H₂)}(PEt₃)₃] (**60**) und [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) im Stoffmengenverhältnis von 1 : 0.16 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von HBpin und 4-Bpin-3,5-C₅NF₂H₂ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ¹⁹F-NMR-Signale von **60** und 4-Bpin-3,5-C₅NF₂H₂ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 0.1. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und der Rückstand wird in Toluol-d₈ gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K werden die Komplexe *cis-fac*-[Rh(Bpin)(H)₂(PEt₃)₃] (**17**) und *mer*-[Rh(H)₃(PEt₃)₃] (**61**) in Spuren (4 und 3 %, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an **33**) detektiert.

Zur Isolierung von **60** wird dieser aus dem Reaktionsgemisch in *n*-Hexan bei -30 °C auskristallisiert und anschließend umkristallisiert. Auf diese Weise werden ebenfalls für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle erhalten.

Bei einem Ansatz mit [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (99 mg, 0.17 mmol) in einem PFA-Gefäß unter Rühren für 30 min werden nach Umkristallisieren in *n*-Hexan bei -30 °C 22 mg (39 μmol, 22 %) eines organefarbenen Feststoffs erhalten.

Analytische Daten für [Rh{4-(3,5-C₅NF₂H₂)}(PEt₃)₃] (60**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.20 (s, 2 H, CH_{ar}), 1.43 (m, q im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 8, 6 H, CH₂), 1.29 (m, q im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 8, 12 H, CH₂), 1.03 (m, t im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 7, 9 H, CH₃), 0.95 (m, t im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 8, 18 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 167.3 (ddm, *J*_{F,C} = 235 Hz, *J*_{Rh,C} = 20 Hz, CF), 130.3 (d, *J*_{F,C} = 36 Hz, CH_{ar}), 19.9 (dt, *J*_{P,C} = 18 Hz, *J* = 3 Hz, CH₂), 18.3 (tt, *J* = 11 Hz, *J* = 4 Hz, CH₂), 8.8 (CH₃), 8.5 (CH₃) ppm. Das Signal des Rhodium-gebundenen quaternären Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

4. Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Me_6Si_2): $\delta = -94.1$ (dd, $J_{\text{Rh,F}} \approx J_{\text{P,F}} \approx 12$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 17.1$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 126$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 41$ Hz, $J_{\text{F,P}} = 13$ Hz, 1 P, P_{trans}), 11.8 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 142$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 41$ Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{F}_2\text{NP}_3\text{Rh}$ (571.45 g/mol): Ber. C 48.34, H 8.29, N 2.45, Gef. C 48.31, H 8.28, N 2.10.

Analytische Daten für 4-Bpin-3,5- $\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Cyclohexan): $\delta = 8.39$ (s, 2 H, CH_{ar}), 1.38 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Cyclohexan): $\delta = 162.3$ (d, $J_{\text{F,C}} = 262$ Hz, CF), 133.9 (d, $J_{\text{F,C}} = 25$ Hz, CH_{ar}), ~ 113.5 (br s, CB), 84.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Cyclohexan): $\delta = -116.8$ (s) ppm.

GC-MS: $m/z = 241$ $[\text{M}]^+$, 226 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (58**) mit HBpin**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) (4.4 mg, 7 μmol) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen wird mit HBpin (1.1 μL , 7 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den Komplexen **58** und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) sowie *cis-fac*- $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{H})_2(\text{PEt}_3)_3]$ (**17**) und *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) in einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1.5 : 0.03 : 0.2 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert. Mittels GC-MS-Messung und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wird die Bildung von 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ und 1,3,5-Trifluorbenzol nachgewiesen. Die Verbindung 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[25,201,310,324]

Umsetzung von $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (59**) mit HBpin**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) (2.2 mg, 4 μmol) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen wird mit HBpin (0.6 μL , 4 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den Komplexen **59** und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) sowie *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) in einem Stoffmengenverhältnis von

1 : 1.1 : 0.15 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert. Mittels GC-MS-Messung und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wird die Bildung von 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ und 1,3-Difluorbenzol nachgewiesen. Die Verbindung 2-Bpin-1,3- $\text{C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[311,325]

Umsetzung von $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (60) mit HBpin

Eine Lösung aus $[\text{Rh}\{4-(3,5-\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) (3.0 mg, 5 μmol) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem NMR-Röhrchen wird mit HBpin (0.8 μL , 5 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den Komplexen **60** und $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) in einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 3 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert. Mittels GC-MS-Messung und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wird die Bildung von 4-Bpin-3,5- $\text{C}_5\text{NF}_2\text{H}_2$ und 3,5-Difluorpyridin nachgewiesen.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (40) mit 1,3,5-Trifluorbenzol

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) (22.4 mg, 49 μmol) in Cyclohexan (0.15 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (101 μL , 0.98 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 1 d werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den Komplexen **40** und $[\text{Rh}(2,4,6-\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) sowie *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) und *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) in einem Stoffmengenverhältnis von 3.4 : 1 : 0.3 : 0.05 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (40) mit 1,3-Difluorbenzol

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) (18.0 mg, 39 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3-Difluorbenzol (77 μL , 0.79 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 4 d bei 50 °C werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den

4. Experimenteller Teil

Komplexen **40** und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) in einem Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) mit 3,5-Difluorpyridin

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) (22.6 mg, 49 μmol) in Cyclohexan (0.15 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 3,5-Difluorpyridin (4.5 μL , 49 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand in Toluol- d_8 gelöst. Mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei 203 K wird ein Gemisch aus den Komplexen **40** und $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) sowie *mer*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**61**) und *fac*- $[\text{Rh}(\text{H})_3(\text{PEt}_3)_3]$ (**62**) in einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 : 0.06 : 0.01 (laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie) detektiert.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit 3,5-Difluorpyridin und Norbornen: Darstellung von $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**)

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (22.8 mg, 39 μmol) in Me_6Si_2 (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 3,5-Difluorpyridin (4.5 μL , 39 μmol , 1 Äq.) und Norbornen (4.4 mg, 47 μmol , 1.2 Äq.) versetzt. Der Reaktionsfortschritt wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 h bei RT werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neue Signale nicht identifizierter Produkte detektiert. Nach 5 h ist der vollständige Umsatz von **33** sowie die Bildung eines Produktgemisches, das den Komplex $[\text{Rh}\{4\text{-(3,5-C}_5\text{NF}_2\text{H}_2)\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**60**) enthält, zu beobachten. Nach 20 h liegt laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ausschließlich **60** vor.

Umsetzung von $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) mit B_2pin_2

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(2,4,6\text{-C}_6\text{F}_3\text{H}_2)(\text{PEt}_3)_3]$ (**58**) (7.5 mg, 13 μmol) in Cyclohexan- d_{12} (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (9.9 mg, 39 μmol , 3 Äq.) versetzt. Nach 10 d bei RT wird der vollständige Umsatz von **58** und die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert. Mittels GC-MS-Messung und ^{19}F -NMR-Spektroskopie wird die Entstehung von 2-Bpin-1,3,5- $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$

nachgewiesen. Die Verbindung 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[25,201,310,324]

Umsetzung von [Rh(2,6-C₆F₂H₃)(PEt₃)₃] (59) mit B₂pin₂

Eine Lösung aus [Rh(2,6-C₆F₂H₃)(PEt₃)₃] (**59**) (12.1 mg, 21 µmol) in Me₆Si₂ (0.15 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (10.7 mg, 42 µmol, 2 Äq.) versetzt. Nach 5 d bei RT kann der vollständige Umsatz von **59** und die quantitative Bildung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung detektiert werden. Mittels GC-MS-Messung und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie wird die Entstehung von 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ nachgewiesen. Die Verbindung 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[311,325]

Umsetzung von [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (52) mit 1,3,5-Trifluorbenzol: Darstellung von [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (58)

Eine Lösung aus [Rh(Bcat)(PEt₃)₃] (**52**) (35.1 mg, 61 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (126 µL, 1.22 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 20 h bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **52** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**) im Stoffmengenverhältnis von 2 : 1 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von HBcat und 2-Bcat-1,3,5-C₆F₃H₂ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ¹⁹F-NMR-Signale von **58** und 2-Bcat-1,3,5-C₆F₃H₂ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2. Die Verbindung 2-Bcat-1,3,5-C₆F₃H₂ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[275]

Umsetzung von [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (53) mit 1,3,5-Trifluorbenzol: Darstellung von [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (58)

Eine Lösung aus [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) (28.2 mg, 50 µmol, 90 %) in Cyclohexan-d₁₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3,5-Trifluorbenzol (105 µL, 1.02 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 16 h bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) und [Rh(2,4,6-C₆F₃H₂)(PEt₃)₃] (**58**) im

4. Experimenteller Teil

Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von $\text{HBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ und $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3,5-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ^{19}F -NMR-Signale von **58** und $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3,5-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1.

Analytische Daten für $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3,5-C}_6\text{F}_3\text{H}_2$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.46$ (m, s im $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum, 2 H, CH_{ar}), 3.84 (s, 4 H, CH_2), 1.15 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 26.6$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = -98.8$ (dm, $J_{\text{F,F}} = 8$ Hz, 2 F), -106.8 (t, $J_{\text{F,F}} = 8$ Hz, 1 F) ppm.

GC-MS: $m/z = 244$ $[\text{M}]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (53**) mit 1,3-Difluorbenzol: Darstellung von $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**)**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (51.3 mg, 90 μmol , 95 %) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 1,3-Difluorbenzol (180 μL , 1.84 mmol, 20 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und $[\text{Rh}(2,6\text{-C}_6\text{F}_2\text{H}_3)(\text{PEt}_3)_3]$ (**59**) im Stoffmengenverhältnis von 0.9 : 1 beobachtet. Mittels GC-MS-Messung wird die Entstehung von $\text{HBO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ und $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ nachgewiesen. Das Integralverhältnis der ^{19}F -NMR-Signale von **59** und $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ belegt das Vorliegen beider Verbindungen im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1. Die Verbindung $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[323]

Zusätzliche analytische Daten für $2\text{-BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-1,3-C}_6\text{F}_2\text{H}_3$:^[323]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 25.0$ (s) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = -102.1$ (s) ppm.

Darstellung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und B₂pin₂ mit 3.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (5.8 mg, 10 µmol, 3.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂pin₂ (72.6 mg, 286 µmol, 1 Äq.) und 1,3,5-Trifluorbenzol (177 µL, 1.72 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ zu 120 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 34, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie geringe Mengen (8%, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) an 2,4-(Bpin)₂-1,3,5-C₆F₃H nachgewiesen. Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung und ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert.

Analytische Daten für 2,4-(Bpin)₂-1,3,5-C₆F₃H:

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, Cyclohexan): δ = -84.4 (t, *J*_{F,F} = 7 Hz, 1 F), -93.6 (dd, *J*_{H,F} = 9 Hz, *J*_{F,F} = 7 Hz, 2 F) ppm.

GC-MS: *m/z* = 384 [M]⁺, 369 [M - CH₃]⁺.

Darstellung von 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ ausgehend von 1,3-Difluorbenzol und B₂pin₂ mit 3.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (6.4 mg, 11 µmol, 3.5 mol%) in Cyclohexan (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂pin₂ (79.8 mg, 314 µmol, 1 Äq.) und 1,3-Difluorbenzol (185 µL, 1.88 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ zu 98 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 28, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mono- und difluorierte Difluorbenzol-Derivate zu insgesamt 37 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum unter der Annahme, dass keine C–F-Bindungsspaltung eingetreten ist (Die Bildung von FBpin und HF

4. Experimenteller Teil

wird nicht beobachtet). Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung und ^1H -NMR-Spektroskopie detektiert.

Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und B₂(O₂C₅H₁₀)₂ mit 5 mol% [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (53)

Eine Lösung aus [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) (9.1 mg, 16 μmol , 5 mol%) in Cyclohexan-d₁₂ (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂(O₂C₅H₁₀)₂ (71.8 mg, 318 μmol , 1 Äq.) und 1,3,5-Trifluorbenzol (197 μL , 1.91 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ zu 95 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂(O₂C₅H₁₀)₂), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 19, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie nicht weiter identifizierte Benzol-Derivate zu insgesamt 11 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂(O₂C₅H₁₀)₂) nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum unter der Annahme, dass keine C–F-Bindungsspaltung eingetreten ist (die Bildung von FBO₂C₅H₁₀ und HF wird nicht beobachtet). Die Bildung von HBO₂C₅H₁₀ wird mittels GC-MS-Messung und ^1H -NMR-Spektroskopie detektiert.

Darstellung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und B₂pin₂ mit 5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (6.9 mg, 15 μmol , 5 mol%) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂pin₂ (76.5 mg, 301 μmol , 1 Äq.) und 1,3,5-Trifluorbenzol (187 μL , 1.80 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-1,3,5-C₆F₃H₂ zu 112 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 22, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie geringe Mengen (7%, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) an 2,4-(Bpin)₂-1,3,5-C₆F₃H nachgewiesen. Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung und ^1H -NMR-Spektroskopie detektiert.

Darstellung von 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ ausgehend von 1,3-Difluorbenzol und B₂pin₂ mit 3.5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (40) (4.4 mg, 12 µmol, 5 mol%) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂pin₂ (48.8 mg, 192 µmol, 1 Äq.) und 1,3-Difluorbenzol (113 µL, 1.15 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-1,3-C₆F₂H₃ zu 83 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 17, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie mono- und difluorierte Difluorbenzol-Derivate zu insgesamt 34 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum unter der Annahme, dass keine C–F-Bindungsspaltung eingetreten ist (die Bildung von FBpin und HF wird nicht beobachtet). Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung und ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert.

Darstellung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ ausgehend von 1,3,5-Trifluorbenzol und B₂(O₂C₅H₁₀)₂ mit 5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (40) (5.0 mg, 11 µmol, 5 mol%) in Cyclohexan (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B₂(O₂C₅H₁₀)₂ (49.3 mg, 218 µmol, 1 Äq.) und 1,3,5-Trifluorbenzol (197 µL, 1.91 mmol, 6 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-BO₂C₅H₁₀-1,3,5-C₆F₃H₂ zu 97 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂(O₂C₅H₁₀)₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 19, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie nicht weiter identifizierte Benzol-Derivate zu insgesamt 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂(O₂C₅H₁₀)₂) nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum unter der Annahme, dass keine C–F-Bindungsspaltung eingetreten ist (die Bildung von FBO₂C₅H₁₀ und HF wird nicht beobachtet). Die Bildung von HBO₂C₅H₁₀ wird mittels GC-MS-Messung und ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert.

Darstellung von 2-Bpin-C₅NF₄ ausgehend von Pentafluorpyridin und B₂pin₂ mit 5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (5.3 mg, 12 µmol, 5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (58.9 mg, 232 µmol, 1 Äq.) und Pentafluorpyridin (25 µL, 232 µmol, 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₅NF₄ zu 86 % und von 4-Bpin-C₅NF₄ zu 3 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 18, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Die Bildung von FBpin wird mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie detektiert. Die Verbindungen 2-Bpin-C₅NF₄ und 4-Bpin-C₅NF₄ wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[69,83]

Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und B₂pin₂ mit 3.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (6.4 mg, 11 µmol, 5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (79.8 mg, 314 µmol, 1 Äq.) und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (32 µL, 314 µmol, 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 2 d belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung eines Produktgemisches. Eine GC-MS-Messung belegt das Vorliegen von mono- und diborylierten Pyridin-Derivaten und weist darauf hin, dass C–H- und C–F-Borylierungsreaktionen sowie Hydrodefluorierungsschritte stattfinden.

Darstellung von 4-Bpin-C₅NF₄ ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin und B₂pin₂ mit 5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (5.5 mg, 12 µmol, 5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (61.0 mg, 240 µmol, 1 Äq.) und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin (22 µL, 240 µmol, 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 7 d belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 4-Bpin-C₅NF₄ zu 44 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Weiterhin werden mittels GC-MS-Messung und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie weitere Produkte (u. a. $[\text{Rh}(\text{4-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_3]$ (**41**)) zu insgesamt 6 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2) nachgewiesen. Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung und ^1H -NMR-Spektroskopie detektiert. Die Verbindung $\text{4-Bpin-C}_5\text{NF}_4$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[83]

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**) mit Thiophen**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (34.5 mg, 59 μmol) in Me_6Si_2 (0.25 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Thiophen (4.7 μL , 59 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 16 h bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{2-Bpin-C}_4\text{SH}_3$ zu 33 % und von $\text{2,5-(Bpin)}_2\text{-C}_4\text{SH}_2$ zu 33 %. Die Ausbeuten werden mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Die Verbindungen $\text{2-Bpin-C}_4\text{SH}_3$ ^[315,337,338] und $\text{2,5-(Bpin)}_2\text{-C}_4\text{SH}_2$ ^[335] wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.

Zusätzliche analytische Daten für $\text{2,5-(Bpin)}_2\text{-C}_4\text{SH}_2$:^[335]

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.3$ (s) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}$ (336.06 g/mol): Ber. C 57.18, H 7.80, S 9.54, Gef. C 57.09, H 7.92, S 9.67.

Darstellung von $\text{2-Bpin-C}_4\text{SH}_3$ und $\text{2,5-(Bpin)}_2\text{-C}_4\text{SH}_2$ ausgehend von Thiophen und B_2pin_2 mit 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**)**

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (11.5 mg, 20 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan- d_{12} (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B_2pin_2 (40.0 mg, 158 μmol , 1 Äq.) und Thiophen (14 μL , 158 μmol , 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von $\text{2-Bpin-C}_4\text{SH}_3$ zu 33 % und von $\text{2,5-(Bpin)}_2\text{-C}_4\text{SH}_2$ zu 16 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 5, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

4. Experimenteller Teil

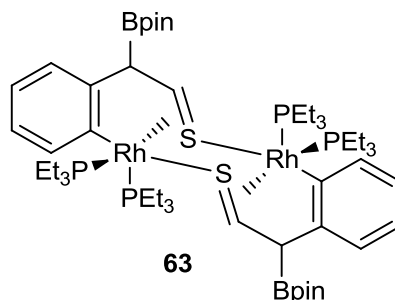
b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) (11.1 mg, 19 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan- d_{12} (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B_2pin_2 (38.7 mg, 152 μmol , 1 Äq.) und Thiophen (121 μL , 1.52 mmol, 10 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- C_4SH_3 zu 61 % und von 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 zu 7 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 6, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Die Bildung von HBpin wird mittels GC-MS-Messung detektiert.

c) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) (10.0 mg, 17 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan- d_{12} (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B_2pin_2 (139 mg, 0.55 mmol, 4 Äq.) und Thiophen (12 μL , 158 μmol , 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 20 h wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird von der Lösung separiert und mit *n*-Hexan (3 · 0.1 mL) gewaschen sowie anschließend im Vakuum getrocknet. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung belegt, dass es sich bei dem Feststoff um 2,5-(Bpin) $_2$ - C_4SH_2 handelt.

Darstellung von 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ - C_4SH_3 und 2,5-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - C_4SH_2 ausgehend von Thiophen und $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ mit 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (53**)**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PET}_3)_3]$ (**53**) (11.5 mg, 20 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan- d_{12} (0.15 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$ (40.6 mg, 180 μmol , 1 Äq.) und Thiophen (14.3 μL , 180 μmol , 1 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ - C_4SH_3 zu 44 % und von 2,5-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - C_4SH_2 zu 16 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{10})_2$), was mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 6, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Die Verbindungen 2- $\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ - C_4SH_3 und 2,5-($\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$) $_2$ - C_4SH_2 wurden anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[323,339]

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit Benzothiophen: Darstellung von [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (63)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (19.9 mg, 34 μmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Benzothiophen (5 μL, 36 μmol, 1 Äq.) versetzt. Nach wenigen Stunden beginnt die Präzipitation eines hellgelben Feststoffs. Nach 2 d bei 40 °C wird mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (**63**) sowie freien PEt₃ detektiert. Der Feststoff wird von der Lösung separiert und mit Me₆Si₂ (2 · 0.1 mL) gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung belegt, dass es sich bei dem Feststoff um **63** handelt.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle von **63** können durch die Durchführung der Reaktion in *n*-Hexan als Lösungsmittel und Lagerung bei RT erhalten werden.

Bei einem Ansatz mit [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (62 mg, 0.11 mmol) in einem PFA-Gefäß unter Rühren für 2 d bei RT werden nach Waschen des ausgefallenen Feststoffs 32 mg (27 μmol, 48 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

Analytische Daten für [Rh{C₆H₄-2-CH(Bpin)-η²-C(μ-S)}(PEt₃)₂]₂ (63**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.42 (m, 4 H, CH_{ar}), 6.94 (m, 4 H, CH_{ar}), 5.19 (s, 2 H, CH), 3.70 (d, *J*_{H,P} = 12 Hz, 2 H, CH=S), 2.44 (m, 6 H, CH₂), 2.27 (m, 6 H, CH₂), 1.83 (m, 12 H, CH₂), 1.37 (m, 18 H, CH₃), 1.13 (s, 24 H, CH₃), 0.85 (m, 18 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30.8 (s) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 22.9 (dm, *J*_{Rh,P} = 163 Hz, 1 P), 7.5 (dm, *J*_{Rh,P} = 109 Hz, 1 P) ppm.

Elementaranalyse (%) für C₅₂H₉₆B₂O₄P₄Rh₂S₂ (1200.77 g/mol): Ber. C 48.30, H 6.80, S 5.34, Gef. C 48.78, H 6.79, S 5.69.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit Phenyltrifluormethylsulfid

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (21.6 mg, 37 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Phenyltrifluormethylsulfid (5.3 µL, 37 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ im Stoffmengenverhältnis von 2 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-C₆H₄SCF₃:

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 15) = 0.30.

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂): δ = 8.19 (m, 1 H, CH_{ar}), 8.05 (m, 1 H, CH_{ar}), 7.76 (m, 2 H, CH_{ar}), 1.75 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 137.3 (CH_{ar}), 136.9 (CH_{ar}), 131.3 (CH_{ar}), 130.9 (m, C_{ar}S), 130.6 (q, *J*_{F,C} = 307 Hz, SCF₃), 129.8 (CH_{ar}), 84.4 (C(CH₃)₂), 25.5 (C(CH₃)₂) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -42.5 (s) ppm.

ESI-MS: Ber. für C₁₃H₁₇O₂BF₃S [M + H]⁺: *m/z* = 305.0989. Gef.: *m/z* = 305.0989.

GC-MS: *m/z* = 304 [M]⁺, 203 [M - SCF₃]⁺.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃:

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 13) = 0.34.

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂): δ = 8.14 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.76 (m, 2 H, CH_{ar}), 1.75 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 141 (br s, BC_{ar}), 137.6 (CH_{ar}), 134.2 (m, C_{ar}S), 130.8 (q, *J*_{F,C} = 308 Hz, SCF₃), 129.3 (CH_{ar}), 84.2 (C(CH₃)₂), 25.3 (C(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -42.3 (s) ppm.

ESI-MS: Ber. für C₁₉H₂₇O₄B₂F₃NaS [M + Na]⁺: *m/z* = 453.1660. Gef.: *m/z* = 453.1660.

GC-MS: *m/z* = 430 [M]⁺.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ können durch Lagerung einer Lösung in einem Essigsäureethylester-*n*-Hexane-Gemisch bei 5 °C erhalten werden.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit Thioanisol

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (25.7 mg, 44 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Thioanisol (5.2 µL, 44 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCH₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃ im Stoffmengenverhältnis von 3 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten):^[373]

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂): δ = 8.06 (dd, *J*_{H,H} = 7, *J*_{H,H} = 1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.66 (td, *J*_{H,H} = 8, *J*_{H,H} = 2 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.50 (m, 1 H, CH_{ar}), 7.39 (td, *J*_{H,H} = 7, *J*_{H,H} = 1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 2.73 (s, 3 H, SCH₃), 1.72 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 146.6 (m, C_{ar}S), 138 (br s, BC_{ar}), 136.7 (CH_{ar}), 131.3 (CH_{ar}), 125.4 (CH_{ar}), 124.0 (CH_{ar}), 83.8 (C(CH₃)₂), 25.4 (C(CH₃)₂), 16.5 (SCH₃) ppm.

GC-MS: *m/z* = 250 [M]⁺, 235 [M - CH₃]⁺, 203 [M - SCH₃]⁺.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂): δ = 7.85 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.59 (m, 1 H, CH_{ar}), 2.73 (s, 3 H, SCH₃), 1.72 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 145.0 (m, C_{ar}S), 141 (br s, BC_{ar}), 135.5 (CH_{ar}), 126.8 (CH_{ar}), 83.8 (C(CH₃)₂), 25.4 (C(CH₃)₂), 16.5 (SCH₃) ppm.

GC-MS: *m/z* = 376 [M]⁺, 361 [M - CH₃]⁺.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit Phenylperfluorethylsulfid

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (48.4 mg, 91 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Phenylperfluorethylsulfid (21 mg, 91 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 3 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₂CF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₂CF₃ im Stoffmengenverhältnis von 3 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-C₆H₄SCF₂CF₃:

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 40) = 0.28.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₂): δ = 7.86 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.51 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.04 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.96 (t, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.15 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 138.8 (CH_{ar}), 136.8 (CH_{ar}), 131.3 (CH_{ar}), 130.3 (CH_{ar}), 121.5 (tq, *J*_{C,F} = 288, *J*_{C,F} = 40 Hz, CF₂), 119.7 (qt, *J*_{C,F} = 287, *J*_{C,F} = 37 Hz, CF₃), 84.3 (C(CH₃)₂), 24.8 (C(CH₃)₂) ppm. Die Signale des Bor- und des SCF₃-substituierten Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -82.8 (t, *J*_{F,F} = 4 Hz, 3 F, CF₃), -91.6 (q, *J*_{F,F} = 4 Hz, 2 F, CF₂) ppm.

ESI-MS: Ber. für C₁₄H₁₇O₂BF₅S [M + H]⁺: *m/z* = 355.0957. Gef.: *m/z* = 355.0958.

GC-MS: *m/z* = 354 [M]⁺, 235 [M - CF₂CF₃]⁺, 203 [M - SCF₂CF₃]⁺.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₂CF₃:

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 40) = 0.14.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.87 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.12 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.15 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 31 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 141 (br s, BC_{ar}), 138.0 (CH_{ar}), 132.0 (m, C_{ar}S), 129.5 (CH_{ar}), 121.6 (tq, *J*_{C,F} = 288, *J*_{C,F} = 40 Hz, CF₂), 119.8 (qt, *J*_{C,F} = 287, *J*_{C,F} = 37 Hz, CF₃), 84.2 (C(CH₃)₂), 24.8 (C(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -82.7 (t, *J*_{F,F} = 4 Hz, 3 F, CF₃), -90.9 (q, *J*_{F,F} = 4 Hz, 2 F, CF₂) ppm.

GC-MS: $m/z = 480 [M]^+$.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (30.4 mg, 52 μ mol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid (7.4 μ L, 52 μ mol, 1 Äq.) versetzt. Nach 1.5 h bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)-4-F-C₆H₂SCF₃ im Stoffmengenverhältnis von 4 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃:

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 30) = 0.36.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.55 (dm, $J_{F,H} = 9$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.33 (dd, $J_{H,H} = 9$, $J_{F,H} = 5$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.57 (ddd, $J_{F,H} = 8$, $J_{H,H} = 8$, $J_{H,H} = 3$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.09 (s, 12 H, CH₃) ppm. Die Fluor-Wasserstoff-Kopplungskonstanten werden durch ein ¹⁹F-Entkopplungs-experiment bestimmt.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 164.2 (d, $J_{F,C} = 253$ Hz, CF_{ar}), 140.3 (d, $J_{F,C} = 8$ Hz, CH_{ar}), 130.6 (qd, $J_{F,C} = 307$, $J = 2$ Hz, SCF₃), 124.9 (m, C_{ar}S), 123.3 (d, $J_{F,C} = 21$ Hz, CH_{ar}), 118.5 (d, $J_{F,C} = 22$ Hz, CH_{ar}), 84.6 (C(CH₃)₂), 24.7 (C(CH₃)₂) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -43.1 (s, 3 F, CF₃), -110.6 (m, s im ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum, 1 F, CF) ppm.

ESI-MS: Ber. für C₁₃H₁₆O₃BF₄S [M + OH]⁻: $m/z = 339.0855$. Gef.: $m/z = 339.0856$.

GC-MS: $m/z = 322 [M]^+$.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)-4-F-C₆H₂SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.54 (d, $J_{F,H} = 9$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 1.12 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 163.9 (d, $J_{F,C} = 254$ Hz, CF_{ar}), 144 (br s, BC_{ar}), 130.7 (qd, $J_{F,C} = 308$, $J = 2$ Hz, SCF₃), 128.7 (m, C_{ar}S), 124.4 (d, $J_{F,C} = 20$ Hz, CH_{ar}), 84.5 (C(CH₃)₂), 24.7 (C(CH₃)₂) ppm.

4. Experimenteller Teil

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -42.7$ (s, 3 F, CF_3), -111.8 (t, s im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,F}} = 8$ Hz, 1 F, CF) ppm.

GC-MS: $m/z = 448$ $[\text{M}]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) (28.6 mg, 49 μmol) in Me_6Si_2 (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid (10 mg, 49 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin)₂-4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$ im Stoffmengenverhältnis von 2 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 7.95$ (d, $J_{\text{F,H}} = 9$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.68 (d, $J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.24 (dd, $J_{\text{H,H}} = 9$, $J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.12 (s, 3 H, OCH_3), 1.72 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 161.4$ (OC_{ar}), 140.1 (CH_{ar}), 130.9 (q, $J_{\text{F,C}} = 307$ Hz, CF_3), 123.1 (CH_{ar}), 120.1 (m, C_{arS}), 117.0 (CH_{ar}), 84.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 54.8 (OCH_3), 24.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -43.6$ (s) ppm.

ESI-MS: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{BF}_3\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: $m/z = 335.1095$. Gef.: $m/z = 335.1096$.

GC-MS: $m/z = 334$ $[\text{M}]^+$, 233 $[\text{M} - \text{SCF}_3]^+$.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)₂-4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 7.63$ (s, 2 H, CH_{ar}), 4.13 (s, 3 H, OCH_3), 1.72 (s, 24 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.7$ (OC_{ar}), 131.1 (q, $J_{\text{F,C}} = 308$ Hz, SCF_3), 124.2 (m, C_{arS}), 122.0 (CH_{ar}), 84.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 54.7 (OCH_3), 24.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Das Signal der Bpin-substituierten Kohlenstoffatome wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -43.1$ (s) ppm.

GC-MS: $m/z = 460$ $[M]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) mit 4-(Trifluormethylthio)toluol

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) (31.3 mg, 54 μmol) in Me_6Si_2 (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 4-(Trifluormethylthio)toluol (10.3 mg, 54 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 3 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-4-Me- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ -4-Me- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$ im Stoffmengenverhältnis von 8 : 3, was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-4-Me- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.70$ (s, 1 H, CH_{ar}), 7.49 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.80 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.95 (s, 3 H, CH_3), 1.17 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.2$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 137.7 (CH_{ar}), 137.6 (CH_{ar}), 132.2 (CH_{ar}), 131.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 307$ Hz, SCF_3), 126.6 (m, $\text{C}_{\text{ar}}\text{S}$), 84.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -42.9$ (s) ppm.

GC-MS: $m/z = 318$ $[M]^+$, 217 $[M - \text{SCF}_3]^+$.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin) $_2$ -4-Me- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.71$ (s, 2 H, CH_{ar}), 1.95 (s, 3 H, CH_3), 1.17 (s, 24 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 139.4$ ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 138.7 (CH_{ar}), 131.1 (q, $J_{\text{F,C}} = 308$ Hz, CF_3), 130.4 (m, $\text{C}_{\text{ar}}\text{S}$), 84.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$) ppm. Das Signal der Bpin-substituierten Kohlenstoffatome wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -42.5$ (s) ppm.

GC-MS: $m/z = 444$ $[M]^+$.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit 4-(Trifluormethylthio)biphenyl

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (30.4 mg, 52 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 4-(Trifluormethylthio)biphenyl (13.2 mg, 52 µmol 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-4-Ph-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Ph-C₆H₂SCF₃ im Stoffmengenverhältnis von 2 : 1, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-Bpin-4-Ph-C₆H₃SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.14 (s, 1 H, CH_{ar}), 7.60 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.28 (m, 3 H, CH_{ar}, CH_{Ph}), 7.06 (m, 3 H, CH_{Ph}), 1.17 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 143.0 (C_{Ph}), 140.0 (C_{ar}), 137.8 (CH_{ar}), 135.5 (CH_{ar}), 130.9 (q, *J*_{F,C} = 307 Hz, SCF₃), 130.1 (CH_{ar}), 129.1 (CH_{Ph}), 128.8 (m, C_{ar}S), 128.1 (CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 84.5 (C(CH₃)₂), 24.9 (C(CH₃)₂) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -42.4 (s) ppm.

GC-MS: *m/z* = 3380 [M]⁺, 279 [M - SCF₃]⁺, 253 [M - Bpin]⁺.

Analytische Daten für 2,6-(Bpin)₂-4-Ph-C₆H₂SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.97 (s, 2 H, CH_{ar}), 7.27 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 2 H, CH_{Ph}), 7.08 (m, 3 H, CH_{Ph}), 1.17 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 142.5 (C_{Ph}), 141 (br s, BC_{ar}), 140.1 (C_{ar}), 136.2 (CH_{ar}), 132.1 (m, C_{ar}S), 130.8 (q, *J*_{F,C} = 308 Hz, CF₃), 129.1 (CH_{Ph}), 128.2 (CH_{Ph}), 127.6 (CH_{Ph}), 84.4 (C(CH₃)₂), 24.9 (C(CH₃)₂) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -42.2 (s) ppm.

GC-MS: *m/z* = 506 [M]⁺.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (27.4 mg, 47 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol (10 mg, 47 µmol, 1 Äq.) versetzt.

Nach 1.5 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-4-MeO-6-Me- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$.

Analytische Daten für 2-Bpin-4-MeO-6-Me- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.46 (s, 1 H, CH_{ar}), 7.30 (s, 1 H, CH_{ar}), 3.24 (s, 3 H, OCH_3), 2.02 (s, 3 H, CH_3), 1.18 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 31 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 159.6 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$), 140.8 (CH_{ar}), 131.0 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 308 Hz, SCF_3), 130.7 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$), 120.3 (m, $\text{C}_{\text{ar}}\text{S}$), 117.2 (CH_{ar}), 84.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 54.9 (OCH_3), 24.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 16.2 ($\text{C}_{\text{ar}}\text{CH}_3$) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -43.5 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 348 $[\text{M}]^+$, 247 $[\text{M} - \text{SCF}_3]^+$, 221 $[\text{M} - \text{Bpin}]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**) mit 2-(Trifluormethylthio)biphenyl**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (35.0 mg, 60 μmol) in Me_6Si_2 (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird 2-(Trifluormethylthio)biphenyl (15 mg, 60 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1.5 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-Bpin-6-Ph- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$.

Analytische Daten für 2-Bpin-6-Ph- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.77 (dd, $J_{\text{H,H}}$ = 8, J = 2 Hz, 1 H, CH), 7.20-7.07 (m, 7 H, CH), 1.18 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 31 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 150.4 (C_{ar}), 141.4 (C_{Ph}), 135.2 (CH_{ar}), 133.3 (CH_{ar}), 130.5 (CH_{ar}), 130.4 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 308 Hz, SCF_3), 130.3 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 127.6 (CH_{Ph}), 127.3 (m, $\text{C}_{\text{ar}}\text{S}$), 84.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -42.2 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 380 $[\text{M}]^+$, 263 $[\text{M} - \text{Bpin}]^+$.

Umsetzung von [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (53) mit Phenyltrifluormethylsulfid

Eine Lösung aus [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) (27.3 mg, 48 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Phenyltrifluormethylsulfid (6.8 µL, 48 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 8 h bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von 2-(BO₂C₅H₁₀)-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(BO₂C₅H₁₀)₂-C₆H₃SCF₃ im Stoffmengenverhältnis von 10 : 3, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für 2-(BO₂C₅H₁₀)-C₆H₄SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.82 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.61 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.05 (tm, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.97 (tm, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 3.37 (s, 4 H, CH₂), 0.61 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 27 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 136.4 (CH_{ar}), 135.8 (CH_{ar}), 131.1 (q, *J*_{F,C} = 308 Hz, SCF₃), 130.7 (CH_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 72.3 (CH₂), 31.4 (C(CH₃)₂), 21.5 (CH₃) ppm. Die Signale des Bor- und des SCF₃-substituierten Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -42.1 (s) ppm.

GC-MS: *m/z* = 290 [M]⁺.

Analytische Daten für 2,6-(BO₂C₅H₁₀)₂-C₆H₃SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.77 (d, *J*_{H,H} = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.18 (t, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 3.43 (s, 8 H, CH₂), 0.67 (s, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 27 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 135.6 (CH_{ar}), 131.4 (q, *J*_{F,C} = 308 Hz, SCF₃), 129.4 (CH_{ar}), 72.3 (CH₂), 31.5 (C(CH₃)₂), 21.7 (CH₃) ppm. Die Signale des Bor- und des SCF₃-substituierten Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -41.9 (s) ppm.

GC-MS: *m/z* = 402 [M]⁺.

Umsetzung von [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (53) mit Thioanisol

Eine Lösung aus [Rh(BO₂C₅H₁₀)(PEt₃)₃] (**53**) (25.7 mg, 45 µmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Thioanisol (5.3 µL, 45 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 8 h bei RT

wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $2\text{-(BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{)-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$ und $2,6\text{-(BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{SCH}_3$ im Stoffmengenverhältnis von 5 : 4, was mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für $2\text{-(BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{)-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 8.02$ (dd, $J_{\text{H,H}} = 8$, $J_{\text{H,H}} = 2$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.60 (td, $J_{\text{H,H}} = 8$, $J_{\text{H,H}} = 2$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.47 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.36 (td, $J_{\text{H,H}} = 7$, $J_{\text{H,H}} = 1$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.09 (s, 4 H, CH_2), 2.70 (s, 3 H, SCH_3), 1.45 (s, 6 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 27$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 145.6$ (m, C_{arS}), 135.6 (CH_{ar}), 130.7 (CH_{ar}), 125.1 (CH_{ar}), 123.8 (CH_{ar}), 72.6 (CH_2), 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.6 (CH_3) ppm. Das Signal des Bor-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

GC-MS: $m/z = 236$ $[\text{M}]^+$.

Analytische Daten für $2,6\text{-(BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{SCH}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 7.75$ (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.50 (t, 1 H, CH_{ar}), 4.08 (s, 8 H, CH_2), 2.79 (s, 3 H, SCH_3), 1.45 (s, 12 H, CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 27$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 142.6$ (m, C_{arS}), 133.8 (CH_{ar}), 126.7 (CH_{ar}), 72.7 (CH_2), 32.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.8 (CH_3) ppm. Das Signal der Bor-substituierten Kohlenstoffatome wurde nicht detektiert.

GC-MS: $m/z = 348$ $[\text{M}]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) mit Phenyltrifluormethylsulfid und HBpin

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) (30.0 mg, 66 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Phenyltrifluormethylsulfid (11.7 mg, 66 μmol , 1 Äq.) und HBpin (9.5 μL , 66 μmol , 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PET}_3)_3]$ (**40**) von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 5 % nach 20 h und zu 8 % nach 3 d beobachtet.

Darstellung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 1 in Tabelle 6, Variierung der Reaktionszeit)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (21.0 mg, 36 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (73.2 mg, 288 µmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (41 µL, 288 µmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ zu 57 % und von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ zu 21 %, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Nach 2 d belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ zu 56 % und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ zu 25 %, was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 2 in Tabelle 6, Variierung des Verhältnisses)

a) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (32.7 mg, 56 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (114.3 mg, 0.45 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (642 µL, 4.50 mmol, 10 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ zu 94 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Eluent: Essigsäureethylester : *n*-Hexan = 1 : 15) des Rohprodukts werden 80 mg (58 %, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

b) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (11.7 mg, 20 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (40.6 mg, 0.16 mmol, 1 Äq.) und

Phenyltrifluormethylsulfid (68 μL , 0.48 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 94 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 9 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

c) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (32.1 mg, 55 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (333 mg, 1.31 mmol, 3 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (62 μL , 0.44 mmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 14 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 71 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an Phenyltrifluormethylsulfid), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 12, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 mit 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**) bei verschiedenen Temperaturen**

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (13.2 mg, 23 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (46.0 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (97 mg, 0.54 mmol, 3 Äq.) versetzt und bei 21 °C gelagert. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 70 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 6, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (13.6 mg, 23 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (47.2 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (100 mg, 0.56 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 60 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 98 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 9 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-C₆H₄SCH₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃ ausgehend von Thioanisol und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 3 in Tabelle 6)

a) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (12.6 mg, 22 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (73.8 mg, 172 µmol, 1 Äq.) und Thioanisol (61 µL, 519 µmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCH₃ zu 94 % und von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃ zu 9 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

b) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (23.4 mg, 40 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (81.3 mg, 320 µmol, 1 Äq.) und Thioanisol (38 µL, 320 µmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCH₃ zu 56 % und von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCH₃ zu 25 %, was mittels einer Integration der Signale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₂CF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₂CF₃ ausgehend von Phenylperfluorethylsulfid und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 4 in Tabelle 6)

a) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (16.4 mg, 28 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (56.9 mg, 224 µmol, 1 Äq.) und Phenylperfluorethylsulfid (153 mg, 671 µmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₂CF₃ zu 30 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 2, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom). Mittels GC-MS-Messung werden außerdem Spuren von PhBpin detektiert.

b) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (11.1 mg, 19 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.15 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (38.6 mg, 152 µmol, 1 Äq.) und Phenylperfluorethylsulfid (69.4 mg, 304 µmol, 2 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach

16 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CF}_3$ zu 76 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ zu 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-F- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ -4-F- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$ ausgehend von 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 mit 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (33) (Nr. 5 in Tabelle 6)

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (33) (19.3 mg, 33 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (67.1 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) und 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid (300 μL , 2.11 mmol, 8 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 14 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich die Bildung von 2-Bpin-4-F- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 94 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Eluent: Essigsäureethylester : *n*-Hexan = 1 : 30) des Rohprodukts werden 46 mg (54 %, basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2) eines farblosen Öls erhalten.

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (33) (12.3 mg, 21 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (42.7 mg, 0.17 mmol, 1 Äq.) und 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid (72 μL , 0.50 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 11 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-F- $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 91 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ -4-F- $\text{C}_6\text{H}_2\text{SCF}_3$ zu 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-MeO-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 6 in Tabelle 6)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (21.4 mg, 37 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (74.5 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid (182 mg, 0.88 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ zu 99 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-MeO-C₆H₂SCF₃ zu 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9 bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-Me-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Me-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-(Trifluormethylthio)toluol und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 7 in Tabelle 6)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (13.2 mg, 23 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (45.9 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) und 4-(Trifluormethylthio)toluol (104 mg, 0.54 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-Me-C₆H₃SCF₃ zu 99 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-Me-C₆H₂SCF₃ zu 13 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 10 bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-Ph-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Ph-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-(Trifluormethylthio)biphenyl und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 8 in Tabelle 6)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (13.7 mg, 24 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (47.8 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) und 4-(Trifluormethylthio)biphenyl (47.8 mg, 0.19 mmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-Ph-C₆H₃SCF₃ zu 60 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-Ph-C₆H₂SCF₃ zu 14 %, was mittels einer Integration der Signale

im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7 bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-MeO-6-Me-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 9 in Tabelle 6)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (13.5 mg, 23 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (46.7 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) und 2-Methyl-4-(trifluormethylthio)anisol (46.7 mg, 0.18 mmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich die Bildung 2-Bpin-4-MeO-6-Me-C₆H₂SCF₃ zu 86 %, was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-6-Ph-C₆H₃SCF₃ ausgehend von 2-(Trifluormethylthio)biphenyl und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 10 in Tabelle 6)

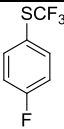
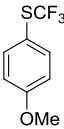
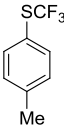
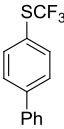
Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (11.1 mg, 19 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (38.6 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) und 2-(Trifluormethylthio)biphenyl (38.6 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen ausschließlich die Bildung 2-Bpin-6-PhC₆H₃SCF₃ zu 87 %, was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Kompetitive Borylierungsexperimente mit Aryltrifluormethylsulfiden

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (15.8 mg, 27 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.1 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (54.9 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) und einem Gemisch aus Phenyltrifluormethylsulfid (39.2 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) und einem in *para*-Stellung substituierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivat (Substrat: 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid, 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid, 4-(Trifluormethylthio)toluol oder 4-(Trifluormethylthio)biphenyl, 0.22 mmol, 1 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung an mono- und diborylierten

4. Experimenteller Teil

Aryltrifluomethylsulfid-Derivaten. Mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die Verhältnisse der Produkte bestimmt.

Nr.	Substrat	Verhältnis von Borylierungsschritten, die an Phenyltrifluormethylsulfid erfolgten, zu Borylierungsschritten, die an dem in <i>para</i> -Stellung substituierten Phenyltrifluormethylsulfid-Derivat erfolgten
1		1 : 6.3
2		1 : 1.2
3		1 : 0.7
4		1 : 1.5

Darstellung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ und 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 mit 2.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**)

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (6.4 mg, 11 μmol , 2.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B_2pin_2 (112 mg, 0.44 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (235 mg, 1.32 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 82 % und von 2,6-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 8 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 39, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-F-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 2.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (4.2 mg, 7 µmol, 2.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (73.2 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und 4-Fluorphenyltrifluormethylsulfid (170 mg, 0.86 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-F-C₆H₃SCF₃ zu 100 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-F-C₆H₂SCF₃ zu 6 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 45, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-MeO-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 2.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

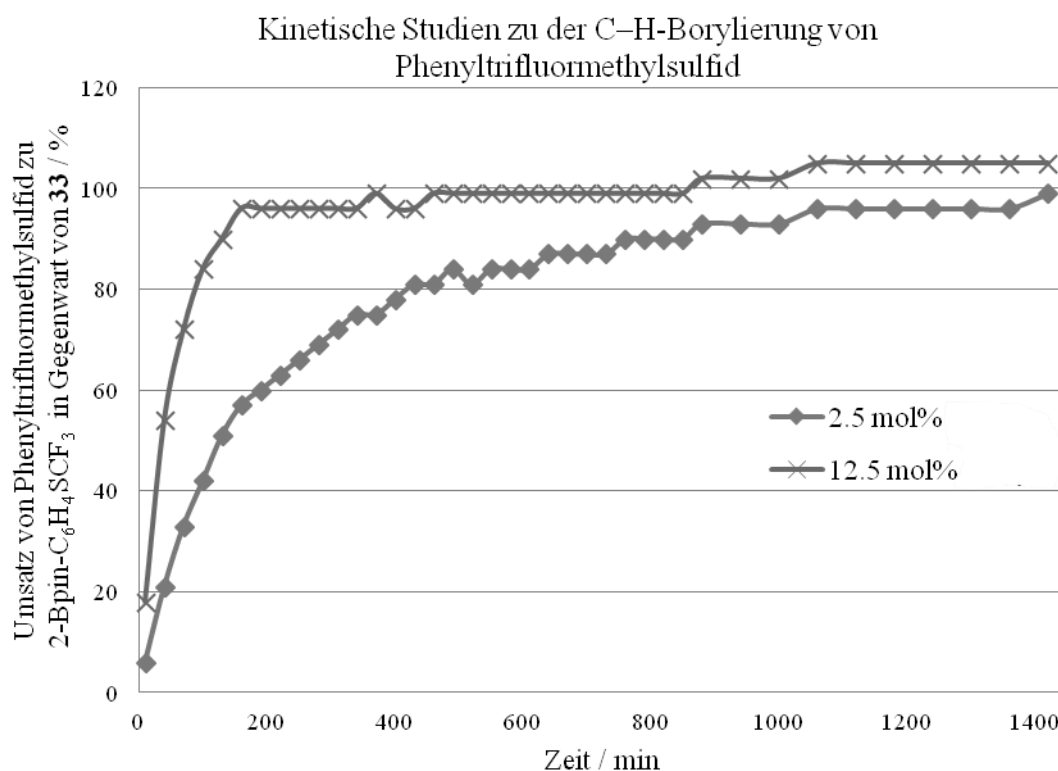
Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (3.9 mg, 7 µmol, 2.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (67.7 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) und 4-Methoxyphenyltrifluormethylsulfid (166 mg, 0.80 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-MeO-C₆H₃SCF₃ zu 97 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-MeO-C₆H₂SCF₃ zu 6 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 44 bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Darstellung von 2-Bpin-4-Me-C₆H₃SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-4-Me-C₆H₂SCF₃ ausgehend von 4-(Trifluormethylthio)toluol und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (Nr. 7)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) (3.9 mg, 7 µmol, 2.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (67.7 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) und 4-(Trifluormethylthio)toluol (154 mg, 0.80 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-4-Me-C₆H₃SCF₃ zu 92 % und von 2,6-(Bpin)₂-4-Me-C₆H₂SCF₃ zu 8 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 44 bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Kinetische Studien zur katalytischen Borylierung von Phenyltrifluormethylsulfid mit B₂pin₂ in Gegenwart unterschiedlicher Katalysatormengen von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33)

Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (3.0 mg, 5 µmol, 2.5 mol% oder 15.0 mg, 26 µmol, 12.5 mol% in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (52.2 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (110 mg, 0.62 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch untersucht. Die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ wird beobachtet. Mittels einer Integration der Signale im ¹⁹F-NMR-Spektrum wird der Anteil an 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂) bestimmt.



Darstellung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ ausgehend von Phenyltrifluormethylsulfid und B₂pin₂ mit 12.5 mol% [Rh(H)(PEt₃)₃] (40)

Eine Lösung aus [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) (10.0 mg, 22 µmol, 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem NMR-Röhrchen wird mit B₂pin₂ (44.4 mg, 175 µmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (75 µL, 525 µmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 10 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ zu 97 % und von 2,6-(Bpin)₂-C₆H₃SCF₃ zu 6 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B₂pin₂), was

mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 9, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Katalytische Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid und B_2pin_2 mit 12.5 mol% 0.5 $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2/\text{dtbpy}$

Eine Lösung aus $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (10.1 mg, 15 μmol , 6.25 mol%) und dtbpy (8.1 mg, 30 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem NMR-Röhrchen wird mit B_2pin_2 (61.0 mg, 0.24 mmol, 1 Äq.) und Phenyltrifluormethylsulfid (103 μL , 0.72 mmol, 3 Äq.) versetzt und auf 40 °C erwärmt. Nach 20 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Umsetzung von Phenyltrifluormethylsulfid zu 50 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2) und die Bildung von 3-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 35 %, von 4-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ zu 10 % und von 3,5-(Bpin) $_2$ - $\text{C}_6\text{H}_3\text{SCF}_3$ zu 5 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an B_2pin_2), was mittels einer Integration der Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 4, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Analytische Daten für 3-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$:

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 8.31 (s, 1 H, CH_{ar}), 7.93 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.50 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.01 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.10 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 143.2 (CH_{ar}), 139.3 (CH_{ar}), 137.6 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 124.3 (m, C_{arS}), 84.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Die Signale des Bpin-substituierten und des CF_3 -Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -42.4 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 304 $[\text{M}]^+$, 289 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

Analytische Daten für 4-Bpin- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_3$ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten):^[374]

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.87 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.41 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.10 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 136.2 (CH_{ar}), 135.6 (CH_{ar}), 84.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm. Die Signale des Bpin- und des SCF_3 -substituierten sowie des CF_3 -Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -42.0 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 304 $[\text{M}]^+$, 289 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

Analytische Daten für 3,5-Bpin-C₆H₃SCF₃:

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.84 (s, 1 H, CH_{ar}), 8.49 (s, 2 H, CH_{ar}), 1.10 (s, 24 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 143.2 (CH_{ar}), 139.3 (CH_{ar}), 137.6 (CH_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 124.3 (m, C_{ar}S), 84.3 (C(CH₃)₂), 24.9 (C(CH₃)₂) ppm. Die Signale des Bpin- und des SCF₃-substituierten sowie des CF₃-Kohlenstoffatoms wurden nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -42.2 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 430 [M]⁺, 415 [M - CH₃]⁺.

Darstellung von 2-Ph-C₆H₄SCF₃

Eine Lösung aus [Pd(dba)₂] (58 mg, 0.10 μ mol, 20 mol%), P^{*i*}Pr₃ (58 μ L, 0.30 mmol, 60 mol%) und Brombenzol (55 μ L, 0.53 mmol, 1.06 Äq.) in THF (1.5 mL) wird für 10 min gerührt, bevor 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (152 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben wird. Nach weiteren 5 min bei RT und der Zugabe von Cs₂CO₃ (653 mg, 2.00 mmol, 4 Äq.) wird das Reaktionsgemisch für 20 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit THF (2 mL) verdünnt und filtriert. Der Feststoff wird mit THF (3 · 5 mL) gewaschen und die vereinigten Lösungen werden über MgSO₄ getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Eluent: *n*-Hexan → Essigsäureethylester : *n*-Hexan = 1 : 30) des Rohprodukts werden 108 mg (85 %) eines farblosen Öls erhalten.

Analytische Daten für 2-Ph-C₆H₄SCF₃ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten):^[361,369]

R_f (*n*-Hexane) = 0.27.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.63 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.19-7.05 (m, 6 H, CH_{ar}), 6.96 (tdd, $J_{\text{H,H}}$ = 7, J = 2, J = 1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.87 (tdd, $J_{\text{H,H}}$ = 8, J = 2, J = 1 Hz, 1 H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 148.4 (C_{ar}), 140.5 (C_{ar}), 137.5 (CH_{ar}), 131.5 (CH_{ar}), 130.8 (CH_{ar}), 130.4 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 308, SCF₃), 129.9 (CH_{ar}), 128.4 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 127.9 (CH_{ar}), 123.5 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 2, C_{ar}S) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -42.3 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 254 [M]⁺.

Darstellung von 2-HO-C₆H₄SCF₃

Zu einem eisgekühlten Gemisch aus 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (34 mg, 112 µmol, 1 Äq.) in THF (0.5 mL) und einer wässrigen NaOH-Lösung (0.25 mL, 1 M) wird tropfenweise eine wässrige H₂O₂-Lösung (23 µL, 30 %, 2 Äq.) hinzugegeben. Nach 1 h bei 0 °C belegen ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen die vollständige Umsetzung von 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ und die Bildung eines neuen Produkts. Die Reaktionslösung wird mit H₂O (1 mL) verdünnt, mit Et₂O (3 · 5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt enthält 2-HO-C₆H₄SCF₃ sowie Pinacol.

Analytische Daten für 2-HO-C₆H₄SCF₃ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten):^[549]

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 20) = 0.29.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 8.84 (br s, 1H, OH), 7.29 (d, *J*_{H,H} = 9 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.92 (ddm, *J*_{H,H} = 9, *J*_{H,H} = 3 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.84 (dm, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.49 (tm, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 159.1 (OC_{ar}), 138.6 (CH_{ar}), 134.1 (CH_{ar}), 129.8 (q, *J*_{F,C} = 310, SCF₃), 121.2 (CH_{ar}), 116.6 (CH_{ar}), 109.0 (m, C_{ar}S) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -43.4 (s) ppm.

GC-MS: *m/z* = 194 [M]⁺.

Darstellung von 2-^pTsO-C₆H₄SCF₃

Zu einem eisgekühlten Gemisch aus 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (100 mg, 333 µmol, 1 Äq.) in THF (1.5 mL) und einer wässrigen NaOH-Lösung (0.75 mL, 1 M) wird tropfenweise eine wässrige H₂O₂-Lösung (76 µL, 30 %, 2 Äq.) hinzugegeben. Nach 1 h bei 0 °C werden *para*-Toluolsulfonylchlorid (95 mg, 0.5 mmol, 1.5 Äq.) und eine wässrige KOH-Lösung (0.4 mL, 3.5 M) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 d bei RT gerührt und anschließend mit H₂O (2 mL) verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Et₂O (4 · 8 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Eluent: *n*-Hexan → Essigsäureethylester : *n*-Hexan = 1 : 8) des Rohprodukts werden 90 mg (77 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

Analytische Daten für 2-^pTsO-C₆H₄SCF₃:

4. Experimenteller Teil

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 8) = 0.20.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.68 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 2 H, CH_{Ts}), 7.30 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.25 (dm, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.75 (tm, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.63-6.55 (m, 3 H, CH_{Ts}, CH_{ar}), 1.75 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 151.3 (OC_{ar}), 145.5 (C_{Ts}CH₃), 138.1 (CH_{ar}), 133.2 (C_{Ts}SO₂), 132.7 (CH_{ar}), 129.9 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 310 Hz, SCF₃), 129.9 (CH_{Ts}), 128.8 (CH_{Ts}), 127.7 (CH_{ar}), 124.4 (CH_{ar}), 119.3 (m, C_{ar}S), 21.2 (CH₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -42.2 (s) ppm.

ESI-MS: Ber. für C₁₄H₁₁O₃F₃NaS₂ [M + Na]⁺: m/z = 370.9994. Gef.: m/z = 370.9994.

GC-MS: m/z = 348 [M]⁺.

Darstellung von 2-Br-C₆H₄SCF₃

Zu einer Lösung aus 2-Bpin-C₆H₄SCF₃ (152 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) in MeOH (0.5 mL) wird eine Lösung aus CuBr₂ (335 mg, 1.50 mmol, 3 Äq.) in H₂O (0.5 mL) gegeben und das Gemisch für 24 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird mit DCM (3 mL) verdünnt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Eluent: Essigsäureethylester : *n*-Hexan = 1 : 60) des Rohprodukts werden 51 mg (40 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Analytische Daten für 2-Br-C₆H₄SCF₃ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten).^[393]

R_f (Essigsäureethylester : *n*-Hexane = 1 : 60) = 0.47.

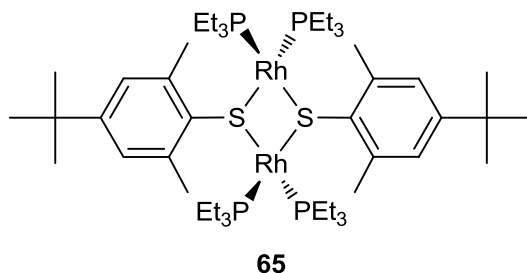
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.34 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.19 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.63 (tm, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.53 (tm, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 138.4 (CH_{ar}), 134.1 (CH_{ar}), 132.2 (CH_{ar}), 131.0 (CH_{ar}), 130.1 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 308, SCF₃), 126.3 (m, C_{ar}S) ppm. Das Signal des Brom-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, C₆D₆): δ = -42.4 (s) ppm.

GC-MS: m/z = 256 [M]⁺.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit FluoleadTM: Darstellung von [Rh{μ-S-(2,6-Me₂-4-^tBu-C₆H₂)}(PEt₃)₂]₂ (65)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (44.4 mg, 76 μmol) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylphenylschwefeltrifluorid (19 mg, 76 μmol, 1 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich sofort dunkelrot. Nach 10 min bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{μ-S-(2,6-Me₂-4-^tBu-C₆H₂)}(PEt₃)₂]₂ (**65**), F₂PEt₃ sowie in kleineren Mengen von unbekannten Produkten beobachtet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum werden die Signale von F₂PEt₃ und FBpin als Hauptprodukte detektiert. Die Verbindung F₂PEt₃ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[407]

Zur Isolierung von **65** wird eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**3**) (117 mg, 201 μmol) in Me₆Si₂ (0.3 mL) in einem PFA-Gefäß mit 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylphenylschwefeltrifluorid (50.3 mg, 201 μmol, 1 Äq.) in mehreren Portionen innerhalb von 5 min versetzt und bei RT gerührt. Nach 10 min bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 · 0.5 mL) extrahiert, das Lösungsmittel der Extrakte entfernt und der Rückstand mit Me₆Si₂ (3 · 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein luftempfindlicher orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 48 mg (45 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete rote Kristalle von **65** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei RT erhalten werden.

Analytische Daten für [Rh{μ-S-(2,6-Me₂-4-^tBu-C₆H₂)}(PEt₃)₂]₂ (65**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.24 (s, m, 2 H, CH_{ar}), 3.95 (s, 6 H, C_{ar}CH₃), 1.36 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.33 (m, 12 H, CH₂), 0.91 (m, 18 H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 146.3 (C_{ar}), 144.3 (SC_{ar}), 142.6 (C_{ar}CH₃), 124.3 (CH_{ar}), 34.2 (C(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₃), 28.2 (C_{ar}CH₃), 18.5 (t, *J* = 12 Hz, CH₂), 8.5 (CH₃) ppm.

4. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.4$ (d, $J_{\text{Rh,P}} = 171$ Hz) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{48}\text{H}_{94}\text{P}_4\text{Rh}_2\text{S}_2$ 1065.10 g/mol): Ber. C 54.13, H 8.90, S 6.02, Gef. C 54.68, H 9.01, S 5.58.

4.2.3 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.3 N–H-AKTIVIERUNG" beschriebenen Reaktionen

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Anilin

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (23.4 mg, 40 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Anilin (3.7 μL , 40 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 6 h bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$.

Analytische Daten für $\text{PhN}(\text{H})\text{Bpin}$ (Die NMR-Daten sind im Einklang mit Literaturwerten):^[429]

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 7.49$ (m, 4 H, CH_{ar}), 7.17 (tm, $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 5.22 (s, 1 H, NH), 1.66 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 24.1$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 144.2$ (NC_{ar}), 129.2 (CH_{ar}), 120.3 (CH_{ar}), 118.2 (CH_{ar}), 82.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) mit Anilin

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10})(\text{PEt}_3)_3]$ (**53**) (22.8 mg, 40 μmol) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Anilin (3.7 μL , 40 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 1 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **53** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{PhN}(\text{H})\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle von $\text{PhN}(\text{H})\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$ können durch Lagerung einer Reaktionslösung in Me_6Si_2 bei RT erhalten werden.

Analytische Daten für $\text{PhN}(\text{H})\text{BO}_2\text{C}_5\text{H}_{10}$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ = 7.23–7.11 (m, 4 H, CH_{ar}), 6.84 (tm, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.55 (br. s, 1 H, NH), 3.77 (s, 4 H, CH_2), 1.11 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ = 20.7 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ = 145.5 (NC_{ar}), 129.8 (CH_{ar}), 120.8 (CH_{ar}), 119.3 (CH_{ar}), 73.8 (CH_2), 33.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

GC-MS: m/z = 205 $[\text{M}]^+$.

Darstellung von PhN(H)Bpin ausgehend von Anilin und B_2pin_2 mit $[\text{Rh(Bpin)(PEt}_3)_3]$ (33**)**

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh(Bpin)(PEt}_3)_3]$ (**33**) (20.2 mg, 35 μmol , 10 mol%) in Me_6Si_2 (0.5 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit B_2pin_2 (96.5 mg, 380 μmol , 1.1 Äq.) und Anilin (32 μL , 350 μmol , 1 Äq.) versetzt und bei RT gerührt. Nach einigen Stunden fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 20 h wird der Feststoff von der Lösung separiert, mit Me_6Si_2 ($4 \cdot 0.2$ mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 64 mg (84 %, TON = 8, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

a) Eine Lösung aus $[\text{Rh(Bpin)(PEt}_3)_3]$ (**33**) (5.1 mg, 9 μmol , 2.5 mol%) in Me_6Si_2 (0.5 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit B_2pin_2 (96.5 mg, 380 μmol , 1.1 Äq.) und Anilin (32 μL , 350 μmol , 1 Äq.) versetzt und bei RT gerührt. Nach einigen Stunden fällt ein weißer Feststoff aus. Nach 20 h wird der Feststoff von der Lösung separiert, mit Me_6Si_2 ($4 \cdot 0.2$ mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33 mg (43 %, TON = 17, bezüglich der Borylierungsschritte pro Rhodiumatom).

Umsetzung von $[\text{Rh(Bpin)(PEt}_3)_3]$ (33**) mit Pyrrol**

Eine Lösung aus $[\text{Rh(Bpin)(PEt}_3)_3]$ (**33**) (22.2 mg, 38 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Pyrrol (4 μL , 57 μmol , 1.5 Äq.) versetzt. Nach 2 d bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh(H)(PEt}_3)_3]$ (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $N\text{-Bpin-C}_4\text{NH}_4$.

Analytische Daten für $N\text{-Bpin-C}_4\text{NH}_4$:

4. Experimenteller Teil

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.29 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 2 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.36 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 2 Hz, 2 H, CH_{ar}), 1.00 (s, 12 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 24.2 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 123.4 (CH_{ar}), 112.7 (CH_{ar}), 84.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

GC-MS: m/z = 193 $[\text{M}]^+$, 178 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

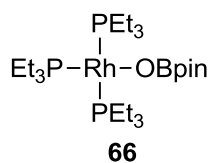
Darstellung von N -Bpin- C_4NH_4 ausgehend von Pyrrol und B_2pin_2 mit 12.5 mol% $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**)**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (14.6 mg, 25 μmol , 12.5 mol%) in Cyclohexan- d_{12} (0.2 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird mit B_2pin_2 (28.8 mg, 102 μmol , 0.5 Äq.) und Pyrrol (28 μL , 406 μmol , 2 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 24 h belegen NMR-spektroskopische Untersuchungen die Bildung von N -Bpin- C_4NH_4 zu 87 % und von 2-Bpin- C_4NH_4 zu 13 % (basierend auf der eingesetzten Stoffmenge an "Bpin"-Einheiten), was mittels einer Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt wird (TON = 7 bezüglich der Borylierungsschritte am Stickstoffatom pro Rhodiumatom). Die Verbindung 2-Bpin- C_4NH_4 wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[338]

4.2.4 Versuchsdurchführungen zu den im Kapitel "2.4 INSERTIONSREAKTIONEN" beschriebenen Reaktionen

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**) mit Acetophenon**

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (39.5 mg, 68 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Acetophenon (3.9 mg, 34 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 15 min bei RT werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\text{H})(\text{PEt}_3)_3]$ (**40**) und $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**66**) im Verhältnis von etwa 1 : 1 beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von (*E*)- $\text{PhCH}=\text{CHBpin}$ als Hauptprodukt. Zusätzlich wird im GC-Massenspektrum $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Bpin})_2$ nachgewiesen. Die Verbindung (*E*)- $\text{PhCH}=\text{CHBpin}$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[447]

Vollständige analytische Daten für [Rh(OBpin)(PEt₃)₃] (66**):^[83,445]**

Nach einer Literaturvorschrift^[83] zu Vergleichszwecken durchgeführte Reaktion von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit N₂O erlaubt eine Darstellung von **66** in reiner Form. Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle von **66** können durch Lagerung einer Reaktionslösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

¹H-NMR (300.1 MHz, Me₆Si₂): δ = 2.06 (qm, *J*_{P,H} = 7 Hz, 12 H, CH₂), 1.83 (qm, *J*_{P,H} = 7 Hz, 6 H, CH₂), 1.61-1.45 (m, 27+12 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 22.8 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 78.5 (C(CH₃)₂), 25.7 (C(CH₃)₂), 21.3 (d, *J*_{P,C} = 25 Hz, CH₂), 16.9 (t, *J* = 10 Hz, CH₂), 9.2 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 40.2 (dt, *J*_{Rh,P} = 172 Hz, *J*_{P,P} = 43 Hz, 1 P, *P*_{trans}), 19.2 (dd, *J*_{Rh,P} = 142 Hz, *J*_{P,P} = 43 Hz, 2 P, *P*_{cis}) ppm.

Elementaranalyse (%) für C₂₄H₅₇BO₃P₃Rh (600.35 g/mol): Ber. C 48.02, H 9.57, Gef. C 48.07, H 9.60.

MS (LIFDI, Me₆Si₂): *m/z* = 600 [M]⁺.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33**) mit Styren**

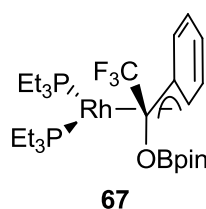
a) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (43.7 mg, 75 μmol) in Me₆Si₂ (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Styren (8.6 μL, 75 μmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 15 min bei RT werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃] (**40**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von (*E*)-PhCH=CHBpin als Hauptprodukt. Die Verbindung (*E*)-PhCH=CHBpin wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[447]

b) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (28.6 mg, 49 μmol) in Me₆Si₂ (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Styren (2.8 μL, 25 μmol, 0.5 Äq.) versetzt. Nach 1 h bei RT werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh(H)(PEt₃)₃]

4. Experimenteller Teil

(40) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Bpin})_2$ als Hauptprodukt. Die Verbindung $\text{PhCH}=\text{C}(\text{Bpin})_2$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[448]

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33) mit α,α,α -Trifluoracetophenon: Darstellung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (67)



Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (71.8 mg, 123 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit α,α,α -Trifluoracetophenon (21.4 mg, 123 μmol , 1 Äq.) versetzt und gerührt. Sofort ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu rot zu beobachten. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) und die Freisetzung von PEt_3 im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Nach 5 min bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und ein dunkelrotes Öl erhalten.

Ausbeute: 81 mg.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete dunkelrote Kristalle von **67** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Analytische Daten für $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (67):

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): δ = 7.62 (br s, 2 H, CH_{ar}), 7.24 (t, $J_{\text{H,H}} = 7\text{ Hz}$, 1 H, CH_{ar}), 7.10 (br s, 1 H, CH_{ar}), 6.34 (br s, 1 H, CH_{ar}), 2.28 (m, 3 H, CH_2), 2.10 (m, 3 H, CH_2), 1.70 (m, 6 H, CH_2), 1.60 (s, 6 H, CH_3), 1.58 (s, 6 H, CH_3), 1.49 (dt, $J_{\text{Rh,H}} = 15\text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 8\text{ Hz}$, 9 H, CH_3), 0.94 (dt, $J_{\text{Rh,H}} = 15\text{ Hz}$, $J_{\text{P,H}} = 7\text{ Hz}$, 9 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): δ = 22.5 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ = 123.8 (CH_{ar}), 109.2 (q, $J_{\text{F,C}} = 276\text{ Hz}$, CF_3), 82.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 65.3 (q, $J_{\text{F,C}} = 36\text{ Hz}$, CCF_3), 25.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 23\text{ Hz}$, CH_2), 18.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 19\text{ Hz}$, CH_2), 9.2 (CH_3), 9.1 (CH_3) ppm. Die Signale der restlichen aromatischen Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert. Die Resonanzen der

Kohlenstoffatome CF_3 und CCF_3 werden mittels der Messung eines ^{13}C , ^{19}F -HMQC-Experiments bestätigt.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, Me_6Si_2): $\delta = -57.4$ (d, $J_{\text{P,F}} = 9$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 28.1$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 257$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz, 1 P), 21.8 (ddq, $J_{\text{Rh,P}} = 160$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 36$ Hz, $J_{\text{F,P}} = 8$ Hz, 1 P) ppm.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): $m/z = 640$ $[\text{M}]^+$.

Mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Messung werden in der Reaktionslösung kleine Mengen (5 - 10 %, laut Integralverhältnis der Signale des ^{19}F -NMR-Spektrums) an $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ nachgewiesen, dessen Identifizierung durch einen Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten erfolgte. Zur Identifizierung wird $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ auf einem unabhängigen Syntheseweg dargestellt. Dazu wird α,α,α -Trifluoracetophenon in C_6D_6 in einem NMR-Röhrchen mit HBpin (1 Äq.) versetzt. Nach 9 d bei RT kann ein 50 %iger Umsatz und die Bildung von $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie detektiert werden.

Analytische Daten für $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$:

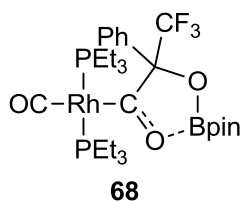
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.38$ (m, 2 H, CH_{ar}), 7.02 (m, 3 H, CH_{ar}), 5.58 (q, $J_{\text{F,H}} = 7$ Hz, 1 H, CH), 0.98 (s, 6 H, CH_3), 0.93 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 134.7$ (C_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 128.7 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 124.4 (q, $J_{\text{F,C}} = 280$ Hz, CF_3), 83.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 75.0 (q, $J_{\text{F,C}} = 33$ Hz, CCF_3), 25.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (CH_3) ppm.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Me_6Si_2): $\delta = -78.4$ (d, s im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{P,H}} = 7$ Hz) ppm.

GC-MS: $m/z = 302$ $[\text{M}]^+$, 287 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (67) mit CO: Darstellung von $\text{trans-}[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (68)



4. Experimenteller Teil

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PET}_3)_3]$ (**33**) (113.9 mg, 195 μmol) in Me_6Si_2 (1.0 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit α,α,α -Trifluoracetophenon (34.0 mg, 195 μmol , 1 Äq.) versetzt und 3 min bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in Me_6Si_2 (1.0 mL) gelöst und die Lösung filtriert. Die Lösung wird eingefroren und die Argon-Atmosphäre gegen eine CO -Atmosphäre ausgetauscht. Beim Auftauen der Reaktionslösung ist ein Farbumschlag von lila-rot auf gelb zu beobachten. Innerhalb von 2 h fällt ein gelber Feststoff aus, der separiert, mit Me_6Si_2 ($2 \cdot 0.25$ mL) und *n*-Hexan ($2 \cdot 0.25$ mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 81 mg (60 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle von **68** werden aus einer verdünnten Reaktionslösung in Me_6Si_2 bei RT erhalten.

Die Darstellung des Isotopologs **68**- ^{13}C erfolgte durch die analoge Reaktion mit ^{13}CO .

Analytische Daten für *trans*- $[\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)(\text{Ph})\text{OBpin}\}(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$ (**68**):

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 8.59 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.09 (td, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, J = 1 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.97 (tt, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, J = 1 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.55 (m, 18 H, CH_2 , CH_3), 1.24 (m, 3 H, CH_2), 0.94 (m, 9 H, CH_3), 0.76 (m, 9 H, CH_3), 0.63 (m, 3 H, CH_2) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 15.3 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 296.1 (d, $J_{\text{Rh,C}}$ = 42 Hz, $\text{C}=\text{O}$), 198.7 (d, $J_{\text{Rh,C}}$ = 53 Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$), 137.0 (C_{ar}), 128.8 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 128.3 (CH_{ar}), 124.4 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 286 Hz, CF_3), 100.1 (q, $J_{\text{F,C}}$ = 23 Hz, CCF_3), 80.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 24 Hz, CH_2), 17.9 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 24 Hz, CH_2), 8.4 (CH_3) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ = -71.8 (d, $J_{\text{P,F}}$ = 4 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 21.8 (ddq, $J_{\text{P,P}}$ = 210 Hz, $J_{\text{Rh,P}}$ = 141 Hz, $J_{\text{F,P}}$ = 4 Hz, 1 P), 19.8 (dd, $J_{\text{P,P}}$ = 210 Hz, $J_{\text{Rh,P}}$ = 141 Hz, 1 P) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1952 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 1478 ($\text{C}=\text{O}$), 903 cm^{-1} .

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{BF}_3\text{O}_5\text{P}_2\text{Rh}$ (696.33 g/mol): Ber. C 48.30, H 6.80, Gef. C 48.37, H 6.88.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): m/z = 600 $[\text{M}]^+$.

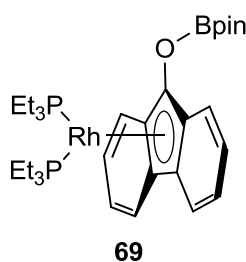
Abweichende analytische Daten für *trans*-[Rh{¹³C(O)C(CF₃)(Ph)OBpin}{(¹³CO)(PEt₃)₂}] (68-¹³C):

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-d₈): δ = 296.1 (ddt, *J*_{Rh,C} = 42 Hz, *J*_{C,C} = 34 Hz, *J*_{P,C} = 12 Hz, C=O), 198.7 (ddt, *J*_{Rh,C} = 52 Hz, *J*_{C,C} = 34 Hz, *J*_{P,C} = 16 Hz, C≡O) ppm. Die anderen Daten sind identisch zu denen von **68**.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-d₈): δ = 20.6 (ddm, *J*_{P,P} = 210 Hz, *J*_{Rh,P} = 141 Hz, 1 P), 17.9 (dddd, *J*_{P,P} = 210 Hz, *J*_{Rh,P} = 141 Hz, *J*_{C,P} = 16 Hz, *J*_{C,P} = 12 Hz 1 P) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1906 (C≡O), 1445 (C=O), 885 cm⁻¹.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33**) mit Fluoren-9-on: Darstellung von [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**)**



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (78.5 mg, 134 μmol) in Me₆Si₂ (0.6 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit Fluoren-9-on (24.2 mg, 134 μmol, 1 Äq.) versetzt und gerührt. Nach kurzer Zeit ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu rot zu beobachten. Nach 1 h bei RT werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (**69**) und die Freisetzung von PEt₃ im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (3 · 1 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der Extrakte wird im Vakuum entfernt und ein sehr luftempfindlicher orange-roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80.6 mg (93 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete dunkelrote Kristalle von **69** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Analytische Daten für [Rh{η⁵-C₁₃H₈(OBpin)}(PEt₃)₂] (69**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.61 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.50 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.13 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.99 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 1.59 (qm, *J*_{H,H} = 7 Hz,

4. Experimenteller Teil

6 H, CH₂), 1.27 (qm, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6 H, CH₂), 0.94 (s, 12 H, CH₃), 0.84 (tm, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 9 H, CH₃), 0.63 (tm, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 9 H, CH₃) ppm

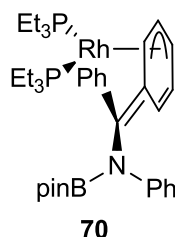
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 22.7$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 120.7$ (CH_{ar}), 119.6 (d, $J = 2$ Hz, CH_{ar}), 118.1 (d, $J = 3$ Hz, CH_{ar}), 113.9 (CH_{ar}), 111.1 (br s, C_{ar}), 102.3 (dm, $J = 24$ Hz, CO), 97.7 (q, $J = 2$ Hz, C_{ar}), 83.2 (C(CH₃)₂), 24.4 (C(CH₃)₂), 20.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 21$ Hz, CH₂), 19.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 23$ Hz, CH₂), 8.2 (CH₃), 8.0 (CH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): $\delta = 40.7$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 254$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 43$ Hz, 1 P), 19.8 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 204$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 43$ Hz, 1 P) ppm.

Elementaranalyse (%) für C₃₁H₅₀BO₃P₂Rh (646.39 g/mol): Ber. C 57.60, H 7.80, Gef. C 57.36, H 7.89.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) mit *N*-(Diphenylmethyl)anilin: Darstellung von [Rh{ η^3 -C₆H₅=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**70**)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (86.7 mg, 149 μmol) in Me₆Si₂ (0.7 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit *N*-(Diphenylmethyl)anilin (38.2 mg, 149 μmol , 1 Äq.) versetzt und bei RT gerührt. Nach kurzer Zeit ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu rot zu beobachten. Ein dunkelroter Feststoff fällt aus. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{ η^3 -C₆H₅=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**70**) und die Freisetzung von PEt₃ im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Nach 1 h wird der Feststoff von der Lösung separiert, mit Me₆Si₂ (4 · 0.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 87.0 mg (81 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete dunkelrote Kristalle von **70** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Analytische Daten für $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{=C(Ph)N(Ph)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (70):

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , Hauptisomer): δ = 7.74 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.34-7.14 (m, 4 H, CH_{ar}), 6.98 (br t, 1 H, CH_{ar}), 6.89 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.45 (d, J = 8 Hz, 1 H, CH_{ring}), 5.84 (br m, 1 H, CH_{ring}), 5.52 (br t, 1 H, CH_{ring}), 5.20 (d, J = 6 Hz, 1 H, CH_{ring}), 4.09 (m, 1 H, CH_{ring}), 1.54-0.82 (m, 12+12+18 H, CH_2 , CH_3) ppm.

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , Nebenisomer): δ = 7.89 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.82 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 5.97 (m, J = 6 Hz, 1 H, CH_{ring}), 5.79 (br t, 1 H, CH_{ring}), 5.66 (d, J = 8 Hz, 1 H, CH_{ring}), 4.28 (m, 1 H, CH_{ring}) ppm. Die Signale der anderen Wasserstoffatome werden von Signalen des Hauptisomers überdeckt.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): δ = 25.2 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , Hauptisomer): δ = 148.4 (C_{ar}), 143.6 (C_{ar}), 134.1 (t, J = 7 Hz, $\text{C}=\text{C}$), 129.0 (CH_{ar}), 128.1 (CH_{ar}), 127.9 (CH_{ar}), 124.2 (CH_{ar}), 121.5 (CH_{ar}), 121.5 (CH_{ar}), 112.6 (br s, CH_{ring}), 103.1 (br s, CH_{ring}), 99.6 (br s, CH_{ring}), 82.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 80.7 (br s, CH_{ring}), 66.2 (td, $J_{\text{P,C}}$ = 7 Hz, $J_{\text{Rh,C}}$ = 5 Hz, CH_{ring}), 25.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (CH_2), 21.1 (t, J = 11 Hz, CH_2), 8.9 (CH_3) ppm. Das Signal eines quaternären Kohlenstoffatoms der Enamineinheit wurde nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): δ = 31.8 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 212 Hz, 1 P, Hauptisomer), 30.5 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 212 Hz, 0.2 P, Nebenisomer) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 333 K): δ = 26.1 (br d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 212 Hz) ppm.

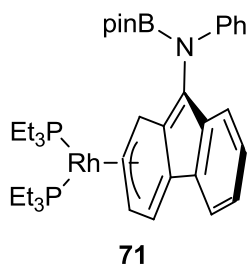
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 273 K): δ = 31.8 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 210 Hz, 1 P, Hauptisomer), 30.4 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 209 Hz, 0.3 P, Nebenisomer) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 253 K): δ = 34.9 (br d, $J_{\text{Rh,P}}$ ~ 210 Hz, Hauptisomer), 30.6 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 208 Hz, Nebenisomer), 29.7 (br d, $J_{\text{Rh,P}}$ ~ 210 Hz, Hauptisomer) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): δ = 35.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}}$ = 210 Hz, $J_{\text{P,P}}$ = 46 Hz, Hauptisomer), 29.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}}$ = 213 Hz, $J_{\text{P,P}}$ = 46 Hz, Hauptisomer) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{BNO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (723.52 g/mol): Ber. C 61.42, H 7.94, N 1.94, Gef. C 61.76, H 8.03, N 1.75.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin: Darstellung von [Rh{(η³-C₁₃H₈)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (71)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (92.8 mg, 159 μmol) in Me₆Si₂ (0.7 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit *N*-(Fluoren-9-yliden)anilin (40.5 mg, 159 μmol, 1 Äq.) versetzt und bei RT gerührt. Nach kurzer Zeit ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu lila zu beobachten. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum werden der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von [Rh{(η³-C₁₃H₈)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (**71**) und die Freisetzung von PEt₃ im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Nach 30 min werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Me₆Si₂ (2 · 0.3 mL) sowie *n*-Hexan (2 · 0.3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein lilafarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 83.1 mg (80 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete violette Kristalle von **71** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Analytische Daten für [Rh{(η³-C₁₃H₈)N(Ph)(Bpin)}(PEt₃)₂] (71**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-d₈): δ = 8.01 (br d, *J*_{H,H} = 8, 1 H, CH), 7.68 (br s, 1 H, CH), 7.47-6.95 (m, 7 H, CH), 6.89 (br s, 1 H, CH), 6.78 (t, *J*_{H,H} = 7 Hz, 1 H, CH), 6.22 (br s, 1 H, CH), 5.98 (br s, 1 H, CH_{fluoren}) 1.29-1.02 (m, 12+12 H, CH₂, CH₃), 0.74 (m, 18 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 24.8 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-d₈): δ = 149.1 (C_{ar}), 139.8 (NC_{fluorenyl}), 131.9 (d, *J* = 7 Hz, CH_{fluorenyl}), 129.6 (CH), 128.5 (CH), 123.7 (CH), 122.5 (CH), 121.3 (CH), 118.9 (CH), 117.3 (CH), 116.9 (CH), 109.9 (C_{fluorenyl}), 98.6 (br s, CH_{fluorenyl}), 97.8 (br s, C_{fluorenyl}), 87.0 (br s, C_{fluorenyl}), 82.3 (C(CH₃)₂), 70.6 (br s, CH_{fluorenyl}), 25.4 (C(CH₃)₂), 24.3 (CH₃), 20.1 (d, *J*_{P,C} = 11 Hz, CH₂), 8.2 (CH₃) ppm. Das Signal eines quaternären Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

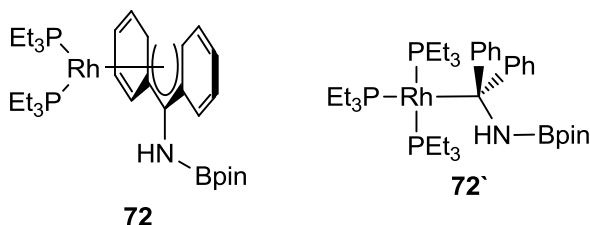
³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 34.2 (br d, *J*_{Rh,P} = 215 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 243 K): δ = 35.0 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 213 Hz, 1 P, Hauptisomer), 33.2 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 210 Hz, 0.55 P, Nebenisomer) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): δ = 35.0 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 213 Hz, 1 P, Hauptisomer), 33.2 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 210 Hz, 0.85 P, Nebenisomer) ppm.

Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{BNO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (721.50 g/mol): Ber. C 61.59, H 7.68, N 1.94, Gef. C 61.71, H 7.84, N 1.72.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33) mit Benzophenonimin: Darstellung von $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (72) und $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (72')



a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (67.2 mg, 115 μmol) in Me_6Si_2 (0.6 mL) in einem PFA-Gefäß wird unter Rühren tropfenweise mit Benzophenonimin (20.8 mg, 115 μmol , 10160Äq.) versetzt. Nach 5 min werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und die Freisetzung von PEt_3 beobachtet. Eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopischen Untersuchung der Lösung bei tieferen Temperaturen belegt ferner die Bildung von $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**). Bei 188 K liegen die Komplexe **72** und **72'** im Verhältnis von 3 : 1 vor, was mittels einer Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt wird.

Analytische Daten für $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (72):

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): δ = 7.66 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.49 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.25 (t, $J_{\text{H,H}}$ = 7 Hz, 2 H, CH_{ar}), 3.08 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 7, 1 H, NH), 1.67 (m, 12 H, CH_2), 1.57-1.21 (m, 12+18 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): δ = 24.6 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 135.1 (br s, C_{ar}), 129.0 (CH_{ar}), 123.6 (CH_{ar}), 118.1 (br s, CH_{ar}), 81.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68.7 (dm, $J_{\text{Rh,C}}$ = 42 Hz, CN), 25.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 21 Hz, CH_2), 18.0 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 17 Hz, CH_2), 9.3 (CH_3) ppm.

4. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 22.3$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 163$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 32$ Hz, 1 P), 18.7 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 262$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 32$ Hz, 1 P) ppm.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): $m/z = 647$ $[\text{M}]^+$.

Analytische Daten für $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N(H)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**72'**):

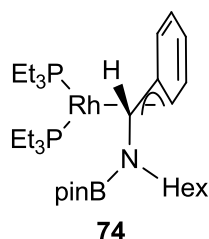
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 253 K): $\delta = 13.8$ (br d, $J = 145$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 188 K): $\delta = 23.7$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 119$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 37$ Hz, 1 P, P_{trans}), 13.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 155$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 37$ Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (39.7 mg, 68 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Benzophenonimin (12.2 mg, 68 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 5 min bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand erneut in Me_6Si_2 (0.2 mL) gelöst. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N(H)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und $[\text{Rh}\{\text{N=CPh}_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**73**) im Stoffmengenverhältnis von 100 : 6 beobachtet, was mittels einer Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt wird. Die Verbindung **73** wird anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[312]

c) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (11.7 mg, 20 μmol) in Me_6Si_2 (0.4 mL) in einem PFA-Inliner wird tropfenweise mit Benzophenonimin (3.6 mg, 20 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 5 min bei RT werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N(H)(Bpin)}\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) beobachtet. Nach 4 h bei RT wird neben **72** der Komplex $[\text{Rh}\{\text{N=CPh}_2\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**73**) im Stoffmengenverhältnis von 10 : 1 detektiert, was mittels einer Integration der Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bestimmt wird. Die Verbindung **73** wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[312]

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit *N*-Benzylidenhexan-1-amin: Darstellung von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N(Hex)Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**)



Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (74.8 mg, 128 μmol) in Me_6Si_2 (0.4 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit *N*-Benzylidenhexan-1-amin (24.2 mg, 128 μmol , 1 Äq.) versetzt und bei RT gerührt. Sofort ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu rot zu beobachten. Nach 5 min werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) und die Freisetzung von PEt_3 im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Es wird ein rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 85.1 mg Rohprodukt mit 2 % Verunreinigungen.

Analytische Daten für $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (74**):**

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): δ = 7.45 (br s, 2 H, CH_{ar}), 6.99 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.34 (br s, 2 H, CH_{ar}), 4.15 (t, $J_{\text{P,H}} = 5$ Hz, 1 H, NCH), 3.66 (dt, $J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1 H, NCH₂), 3.37 (dt, $J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, 1 H, NCH₂), 2.09 (tm, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6 H, CH₂), 1.90-1.28 (m, 6+8+9 H, CH₂, CH₃), 1.50 (s, 12 H, CH₃), 1.20 (m, 9+3 H, CH₃) ppm.

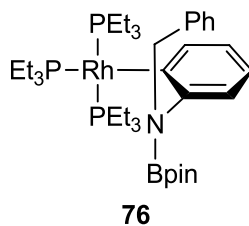
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): δ = 24.5 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): δ = 121.7 (CH_{ar}), 81.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 65.5 (dd, $J_{\text{Rh,C}} = 42$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 12$ Hz, CHN), 52.8 (NCH₂), 32.5 (CH₂), 30.6 (CH₂), 27.1 (CH₂), 25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 23.5 (CH₂), 21.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 20$ Hz, CH₂), 19.0 (d, $J_{\text{P,C}} = 16$ Hz, CH₂), 14.7 (CH₃), 9.2 (CH₃) ppm. Die Signale der anderen aromatischen Kohlenstoffatome wurden nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): δ = 25.8 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 270$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 26$ Hz, 1 P), 21.7 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 168$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 26$ Hz, 1 P) ppm.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): m/z = 655 $[\text{M}]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (33**) mit *N*-Benzylidenanilin: Darstellung von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-o-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**)**



a) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (91.9 mg, 157 μmol) in Me_6Si_2 (0.6 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit *N*-Benzylidenanilin (28.5 mg, 157 μmol , 1 Äq.) versetzt und bei RT

4. Experimenteller Teil

gerührt. Sofort ist eine Verfärbung der Reaktionslösung von orange-rot zu rot und nach 10 min zu gelb zu beobachten. Nach 1 h werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) beobachtet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit eisgekühltem *n*-Hexan ($2 \cdot 0.1$ mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird ein sehr luftempfindlicher gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 111.0 mg (92 %).

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle von **76** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Analytische Daten für $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**):

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 8.03 (dd, $J_{\text{H,H}} = J_{\text{P,H}} = 7$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.67 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.57 (d, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.15 (m, 2 H, CH_{ar}), 7.09 (m, 1 H, CH_{ar}), 6.96 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.86 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.30 (s, 2 H, NCH_2), 1.38 (m, q im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 6 H, CH_2), 1.27 (m, q im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 12 H, CH_2), 1.00 (s, 12 H, s CH_3), 0.96 (m, t im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 9 H, CH_3), 0.86 (m, t im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, $J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 18 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): δ = 24.8 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Cyclohexan): δ = 164.8 (ddt, $J_{\text{Rh,C}} = 77$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 27$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 17$ Hz, RhC_{ar}), 153.1 (m, C_{ar}), 146.8 (C_{ar}), 141.7 (CH_{ar}), 141.4 (t, $J = 4$ Hz, CH_{ar}), 127.6 (CH_{ar}), 126.9 (CH_{ar}), 126.2 (m, CH_{ar}), 125.0 (CH_{ar}), 120.3 (d, t, $J = 4$ Hz, CH_{ar}), 81.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 53.4 (NCH_2), 25.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 15$ Hz, CH_2), 18.9 (d, $J_{\text{P,C}} = 10$ Hz, CH_2), 8.8 (CH_3), 8.7 (CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): δ = 14.7 (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 115$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 34$ Hz, 1 P, P_{trans}), 8.8 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 159$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 34$ Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

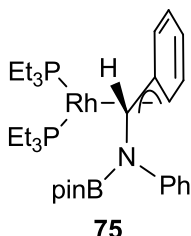
Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{BNO}_2\text{P}_2\text{Rh}$ (765.58 g/mol): Ber. C 58.05, H 8.95, N 1.83, Gef. C 58.39, H 8.96, N 1.63.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): $m/z = 655$ $[\text{M}]^+$.

b) Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (32.1 mg, 55 μmol) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit *N*-Benzylidenanilin (10.0 mg, 55 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 5 min werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben **33** die Bildung von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**75**) und die Freisetzung von PEt_3 im Stoffmengenverhältnis

von 1 : 1 beobachtet. Nach weiteren 5 min wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zusätzlich die Bildung von $[\text{Rh}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}o\text{-N}(\text{Bpin})(\text{CH}_2\text{Ph})\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**76**) nachgewiesen. Nach 1 h bei RT wird ausschließlich **76** detektiert.

Analytische Daten für $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Ph})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (75**):**



^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): δ = 8.39 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.62-7.39 (m, 4 H, CH_{ar}), 7.21 (m, 1 H, CH_{ar}), 7.13 (m, 1 H, CH_{ar}), 6.44 (m, 2 H, CH_{ar}), 4.87 (dd, $J_{\text{P,H}}$ = 7 Hz, J = 3 Hz, 1 H, NCH) ppm. Die Protonensignale der Ethyl- und Methylgruppen sind von Signalen der Komplexe **33** und **76** überdeckt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Me_6Si_2): δ = 24.2 (dd, $J_{\text{Rh,P}}$ = 275 Hz, $J_{\text{P,P}}$ = 27 Hz, 1 P), 22.8 (dd, $J_{\text{Rh,P}}$ = 170 Hz, $J_{\text{P,P}}$ = 27 Hz, 1 P) ppm.

Umsetzung von $[\text{Rh}\{\eta^5\text{-CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und **72'** mit B_2pin_2

Eine Lösung aus $[\text{Rh}\{\text{CPh}_2\text{N}(\text{H})(\text{Bpin})\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**72**) und **72'**, die *in situ* aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (33.0 mg, 57 μmol) und Benzophenonimine (10.3 mg, 57 μmol , 1 Äq.) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner hergestellt wurde, wird mit B_2pin_2 (15.8 mg, 62 μmol , 1.1 Äq.) versetzt. Nach 4 h werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **72** und **72'** sowie die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{Ph}_2\text{CHN}(\text{H})\text{Bpin}$ als Hauptprodukt.

Analytische Daten für $\text{Ph}_2\text{CHN}(\text{H})\text{Bpin}$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ = 7.61 (d, $J_{\text{H,H}}$ = 8 Hz, 4 H, CH_{ar}), 7.49-7.34 (m, 6 H, CH_{ar}), 6.26 (s, 1 H, CH), 1.30 (s, 12 H, CH_3) ppm. Das Signal des N-gebundenen Wasserstoffatoms wurde nicht detektiert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Cyclohexan- d_{12}): δ = 26.2 (s) ppm.

4. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Cyclohexan): δ = 144.5 (C_{ar}), 129.3 (CH_{ar}), 127.6 (CH_{ar}), 126.3 (CH_{ar}), 82.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 61.6 (NCH), 24.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

GC-MS: m/z = 309 $[\text{M}]^+$, 294 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**) mit B_2pin_2

Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\eta^3\text{-CH}\{\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}\}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ (**74**), die *in situ* aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (25.7 mg, 44 μmol) und *N*-Benzylidenhexan-1-amin (8.3 mg, 44 μmol , 1 Äq.) in Me_6Si_2 (0.3 mL) in einem PFA-Inliner hergestellt wurde, wird mit B_2pin_2 (13.4 mg, 53 μmol , 1.2 Äq.) versetzt. Nach 3 d werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **74** sowie die quantitative Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}$ als Hauptprodukt.

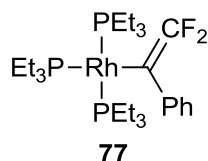
Analytische Daten für $\text{PhCH}_2\text{N}(\text{Hex})\text{Bpin}$:

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): δ = 7.65-7.40 (m, 5 H, CH_{ar}), 4.45 (s, 2 H, PhCH_2), 3.20 (t, $J_{\text{H,H}} = 7$ Hz, 2 H, NCH₂) ppm. Die anderen Protonensignale sind von den Signalen des Komplexes **33** überdeckt.

GC-MS: m/z = 317 $[\text{M}]^+$.

Umsetzung $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**) mit B_2pin_2

Eine Lösung aus $[\text{Rh}\{\eta^3\text{-C}(\text{CF}_3)(\text{OBpin})\text{C}_6\text{H}_5\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**67**), die *in situ* aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (40.9 mg, 70 μmol) und α,α,α -Trifluoracetophenon (12.2 mg, 70 μmol , 1 Äq.) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner hergestellt wurde, wird mit B_2pin_2 (19.6 mg, 77 μmol , 1.1 Äq.) versetzt. Nach 3 d werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **67** sowie die Bildung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) und $[\text{Rh}\{\text{C}(=\text{CF}_2)\text{Ph}\}(\text{PEt}_3)_3]$ (**77**) im Stoffmengenverhältnis von 1 : 1, was mittels einer Integration der Signale bestimmt wird, beobachtet. Die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten belegen ferner die Bildung von **77**, FBpin, $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ und eines unbekannten Produkts (δ = -66.5 ppm) im Verhältnis von 1 : 1.5 : 0.5 : 1, was mittels einer Integration der Signale bestimmt wird. Weiterhin werden $\text{PhCH}(\text{OBpin})\text{CF}_3$ und pinBOBpin mittels einer GC-MS-Messung identifiziert.

Analytische Daten für [Rh{C(=CF₂)Ph}(PEt₃)₃] (77):

¹⁹F{¹H}-NMR (282.4 MHz, Me₆Si₂): δ = -75.1 (dm, $J_{F,F}$ = 73 Hz, 1 F), -69.3 (ddq, $J_{F,F}$ = 73 Hz, $J_{P,F}$ = 24 Hz, $J_{P,F} \approx J_{Rh,F} \approx 4$ Hz, 1 F) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 20.1 (dtdd, $J_{Rh,P}$ = 128 Hz, $J_{P,P}$ = 37 Hz, $J_{F,P}$ = 24 Hz, $J_{F,P}$ = 6 Hz, 1 P, P_{trans}), 11.6 (ddt, $J_{Rh,P}$ = 148 Hz, $J_{P,P}$ = 37 Hz, $J_{F,P}$ = 5 Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

MS (LIFDI, Cyclohexan): m/z = 478 [M - PEt₃]⁺.

Umsetzung von [Rh{(C₆H₄)-*o*-N(Bpin)(CH₂Ph)}(PEt₃)₃] (76) mit B₂pin₂

Eine Lösung aus [Rh{(C₆H₄)-*o*-N(Bpin)(CH₂Ph)}(PEt₃)₃] (**76**) (18.2 mg, 24 μ mol) in Cyclohexan-d₁₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit B₂pin₂ (9.0 mg, 36 μ mol, 1.5 Äq.) versetzt und auf 50 °C erwärmt. Nach 16 h werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **76** und die Bildung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) beobachtet. Die NMR-spektroskopischen Daten sowie eine GC-MS-Messung belegen ferner die Bildung von PhCH₂N(Bpin)(C₆H₄-*o*-Bpin) als Hauptprodukt.

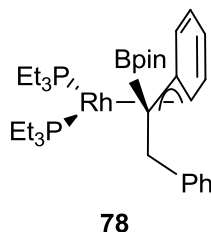
Analytische Daten für PhCH₂N(Bpin)(C₆H₄-*o*-Bpin):

¹H-NMR (300.1 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ = 7.97 (dd, $J_{H,H}$ = 7 Hz, $J_{H,H}$ = 2 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.36-7.17 (m, 6 H, CH_{ar}), 7.13 (t, $J_{H,H}$ = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.87 (d, $J_{H,H}$ = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 4.62 (s, 2 H, CH₂), 1.34 (s, 12 H, CH₃), 1.32 (m, 12 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ = 28.9 (s, CB), 24.6 (s, NB) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, Cyclohexan-d₁₂): δ = 152.3 (C_{ar}), 141.8 (C_{ar}), 137.4 (CH_{ar}), 131.2 (CH_{ar}), 129.9 (CH_{ar}), 129.1 (CH_{ar}), 128.1 (CH_{ar}), 126.6 (CH_{ar}), 124.7 (CH_{ar}), 83.1 (C(CH₃)₂), 82.7 (C(CH₃)₂), 56.3 (CH₂), 25.0-27.0 (C(CH₃)₂) ppm. Das Signal des Bpin-substituierten Kohlenstoffatoms wurde nicht detektiert.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit *trans*-Stilben: Darstellung von [Rh{η³-C(Bpin)(CH₂Ph)C₆H₅}(PEt₃)₂] (78)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (40.3 mg, 69 μmol) in Me₆Si₂ (0.25 mL) in einem PFA-Inliner wird mit *trans*-Stilben (12.4 mg, 69 μmol, 1 Äq.) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich langsam von orange zu dunkelrot. Nach 5 h werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die quantitative Bildung von [Rh{η³-C(Bpin)(CH₂Ph)C₆H₅}(PEt₃)₂] (**78**) sowie die Freisetzung von PEt₃ beobachtet. Nach 1 d bei RT wird im ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie die Entstehung eines neues Produktes (δ = 31.9 ppm) detektiert. Bei Lagerung der Reaktionslösung bei -30 °C findet dessen Bildung nicht statt.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete dunkelrote Kristalle von **78** können durch Lagerung einer Lösung in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Analytische Daten für [Rh{η³-C(Bpin)(CH₂Ph)C₆H₅}(PEt₃)₂] (78**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.63 (br t, *J* = 8 Hz, 2 H, CH_{Ph}), 7.49 (br q, *J* = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 7.17 (m, 2+1 H, CH_{Ph}, CH_{ar}), 7.06 (br q, *J* = 7 Hz, 1 H, CH_{Ph}), 6.89 (br q, *J* = 7 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.72 (br q, *J* = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 6.37 (br t, 1 H, CH_{ar}), 4.36 (dd, *J*_{H,H} = 16 Hz, *J* = 7 Hz, 1 H, CH), 3.74 (dd, *J*_{H,H} = 16 Hz, *J* = 6 Hz, 1 H, CH), 1.80 (m, 6 H, CH₂), 1.39 (m, 3 H, CH₂), 1.26 (m, 3 H, CH₂), 1.13-1.01 (m, 12+9 H, CH₃), 0.86 (m, 9 H, CH₃) ppm.

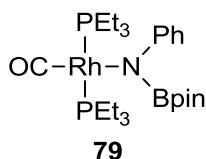
¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 30.5 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 145.6 (d, *J* = 7 Hz, C_{Ph}), 137.8 (CH), 128.9 (CH_{Ph}), 128.3 (CH), 128.2 (CH_{Ph}), 125.2 (CH_{Ph}), 124.6 (CH), 122.6 (br, C), 121.2 (CH), 87.1 (d, *J* = 14 Hz, CH), 81.4 (C(CH₃)₂), 44.8 (br s, CB), 39.7 (CH₂), 26.1 (C(CH₃)₂), 24.5 (C(CH₃)₂), 19.6 (d, *J*_{P,C} = 22 Hz, CH₂), 18.6 (d, *J*_{P,C} = 19 Hz, CH₂), 9.2 (CH₃), 8.9 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 25.0 (dd, *J*_{Rh,P} = 242 Hz, *J*_{P,P} = 39 Hz, 1 P), 23.7 (dd, *J*_{Rh,P} = 177 Hz, *J*_{P,P} = 39 Hz, 1 P) ppm.

Elementaranalyse (%) für C₃₂H₅₄BO₂P₂Rh (646.27.58 g/mol): Ber. C 59.46, H 8.42, Gef. C 59.41, H 8.46.

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit PhNCO: Darstellung von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (79)



a) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (31.5 mg, 54 μmol) in Me₆Si₂ (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit PhNCO (5.8 μL, 54 μmol, 1 Äq.) versetzt. Sofort ist eine Verfärbung von orange-rot zu hellgelb zu beobachten. Nach 5 min werden im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) zu 85 % (laut Integration der ³¹P{¹H}-NMR-Signale) sowie die Freisetzung von PEt₃ beobachtet.

Analytische Daten für *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (79**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.96 (d, *J*_{H,H} = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 7.19 (t, *J*_{H,H} = 8 Hz, 2 H, CH_{ar}), 6.90 (t, *J*_{H,H} = 8 Hz, 1 H, CH_{ar}), 1.66 (m, 6 H, CH₂), 1.53 (m, 6 H, CH₂), 1.17 (s, 12 H, CH₃), 1.00 (t, *J*_{H,H} = 8 Hz, 18 H, CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, Me₆Si₂): δ = 24.3 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 192.5 (dt, *J*_{Rh,C} = 67 Hz, *J*_{P,C} = 17 Hz, CO), 158.0 (NC_{ar}), 127.9 (CH_{ar}), 123.5 (CH_{ar}), 115.9 (CH_{ar}), 80.1 (C(CH₃)₂), 25.4 (C(CH₃)₂), 16.8 (t, *J* = 12 Hz, CH₂), 8.5 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, Me₆Si₂): δ = 21.8 (d, *J*_{Rh,P} = 132 Hz) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1944 (C≡O) cm⁻¹.

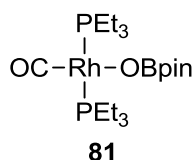
b) Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (31.5 mg, 38 μmol) in Toluol-d₈ (0.25 mL) in einem PFA-Inliner wird mit PhNCO (5.8 μL, 54 μmol, 1 Äq.) bei 203 K versetzt. Die Reaktionslösung wird langsam erwärmt und dabei NMR-spektroskopisch untersucht. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum sind ab 213 K die Signale des Komplex **80** detektierbar. Ab 233 K nimmt die Intensität der Signale von **80** ab, während die Bildung des Signals von *trans*-[Rh{N(Ph)Bpin}(CO)(PEt₃)₂] (**79**) zu beobachten ist.

Analytische Daten für **80:**

4. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 233 K): $\delta = 24.8$ (dt, $J_{\text{Rh,P}} = 111$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 40$ Hz, 1 P, P_{trans}), 17.1 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 150$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 40$ Hz, 2 P, P_{cis}) ppm.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit CO_2 : Darstellung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**)



Bei einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (31.0 mg, 53 μmol) in Cyclohexan (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird die Argon- gegen eine CO_2 -Atmosphäre ausgetauscht. Alternativ kann die Reaktion in Me_6Si_2 durchgeführt werden und/ oder CO_2 für 1 min in die Lösung eingeleitet werden. Nach kurzer Zeit ist eine Verfärbung von orange-rot zu hellgelb zu beobachten. Nach 1 h werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**81**) sowie die Freisetzung von PEt_3 beobachtet. Daneben werden kleinere Mengen des Komplexes $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_3]$ (9 % laut Integration der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) auf Grund von Wasserspuren im CO_2 detektiert. Die Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_3]$ wurde anhand eines Vergleichs der NMR-spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert.^[479]

Die Darstellung des Isotopologs **81**- ^{13}C erfolgte durch die analoge Reaktion mit $^{13}\text{CO}_2$. Es werden geringste Mengen an $[\text{Rh}(\text{H})(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)_3]$ (2 % laut Integration der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) nachgewiesen.

Eine Reaktionslösung in *n*-Hexan wird bei -30 °C gelagert. Nach etwa einem halben Jahr können für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle der Zusammensetzung *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2] \cdot \text{HOBpin}$ (**81**·HOBpin) erhalten.

Analytische Daten für *trans*- $[\text{Rh}(\text{OBpin})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (81**) + PEt_3 :**

^1H -NMR (300.1 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): $\delta = 1.75$ -1.40 (br m, 6+12 H), 1.21 (br s, 12 H), 1.06-0.90 (br m, 9+18 H) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Toluol- d_8): $\delta = 21.0$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Toluol- d_8 , 223 K): δ = 192.1 (d, $J_{\text{Rh,C}}$ = 67 Hz, CO), 78.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), ~16 (br, CH_2), 8.9 (br, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8): δ = 28-22 (br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 263 K): δ = 24.7 (br d, $J_{\text{Rh,P}} \approx 120$ Hz, 2 P, **81**), -20.8 (br s, 0.5 P, $\text{PEt}_{3,\text{frei}}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): δ = 24.5 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 124 Hz, 2 P, **81**), -22.1 (br s, 0.8 P, $\text{PEt}_{3,\text{frei}}$) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1941 ($\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} .

Abweichende analytische Daten für *trans*-[Rh(OBpin)(^{13}CO)(PEt_3) $_2$] (81**- ^{13}C) + PEt_3 :**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): δ = 24.5 (br d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 124 Hz, 2 P, **81**- ^{13}C), -22.0 (br s, 0.9 P) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 183 K): δ = 24.5 (dd, $J_{\text{Rh,P}}$ = 124 Hz, $J_{\text{C,P}}$ = 15 Hz, 2 P, **81**- ^{13}C), -22.5 (br s, 0.9 P, $\text{PEt}_{3,\text{frei}}$) ppm.

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu}$ = 1896 ($\text{C}\equiv\text{O}$) cm^{-1} .

Analytische Daten für *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt_3) $_2$]·HOBpin (81**·HOBpin) :**

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.08 (s, 1 H, OH), 1.74 (br m, 12 H, CH_2), 1.23 (br m, 24 H, CH_3), 1.20-1.00 (br m, 18 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, C_6D_6): δ = 22.4 (s), 21.6 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 82.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 79.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 16.5 (t, J = 13 Hz, CH_2), 8.6 (CH_3) ppm. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe wurde nicht detektiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 24.7 (d, $J_{\text{Rh,P}}$ = 125 Hz) ppm.

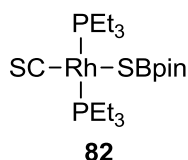
Umsetzung von [Rh(OBpin)(PEt_3) $_3$] (**66**) mit CO

Einer Lösung aus [Rh(OBpin)(PEt_3) $_3$] (**66**) (15.0 mg, 25 μmol) in Toluol- d_8 (0.25 mL) in einem PFA-Inliner in einem Young-Röhrchen wird eingefroren. Die Argon-Atmosphäre wird gegen eine CO-Atmosphäre ausgetauscht. Nach 1 h bei RT wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 203 K ein 20 %iger Umsatz (laut einer Integration der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale) von **66** zu *trans*-[Rh(OBpin)(CO)(PEt_3) $_2$] (**81**) beobachtet. Eine Wiederholung des Atmosphärenaus-

4. Experimenteller Teil

tauschs und eine Verlängerung der Reaktionszeit um 4 h führt laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie zu einem Umsatz vom 25 %.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit CS_2 : Darstellung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**)



Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (23.9 mg, 41 μmol) in Cyclohexan (0.3 mL) in einem PFA-Inliner wird mit einer Lösung aus CS_2 (2.5 μL , 41 μmol , 1 Äq.) in Cyclohexan (0.05 mL) versetzt und geschüttelt. Nach 5 min werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die quantitative Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**) beobachtet.

Die Darstellung des Isotopologs **82**- ^{13}C erfolgt durch die analoge Reaktion mit $^{13}\text{CS}_2$.

Analytische Daten für *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (82**) + PEt_3 :**

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 34.0$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 277.7$ (d, $J_{\text{Rh,C}} = 67$ Hz, CS), 82.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 18.4 (, CH_2), 9.9 (CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Methylcyclohexan- d_{13}): $\delta = \sim 5$ (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Methylcyclohexan- d_{13} , 193 K): $\delta = \sim 14$ (br s) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- d_8 , 203 K): $\delta = \sim 16$ (br s) ppm.

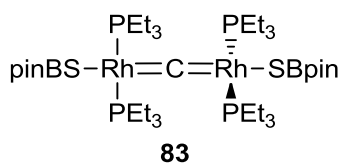
IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu} = 1278$ ($\text{C}\equiv\text{S}$) cm^{-1} .

MS (LIFDI, Me_6Si_2): $m/z = 542$ $[\text{M}]^+$.

Abweichende analytische Daten für *trans*- $[\text{Rh}(\text{SBpin})(^{13}\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (82**- ^{13}C) + PEt_3 :**

IR (ATR, Diamant): $\tilde{\nu} = 1225$ ($\text{C}\equiv\text{S}$) cm^{-1} .

Umsetzung von [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (33) mit CS₂: Darstellung von *trans*-[Rh₂(μ-C)-(SBpin)₂(PEt₃)₄] (83)



Eine Lösung aus [Rh(Bpin)(PEt₃)₃] (**33**) (111.5 mg, 191 μmol) in Cyclohexan (0.7 mL) in einem PFA-Gefäß wird mit einer Lösung aus CS₂ (5.8 μL, 95 μmol, 0.5 Äq.) in Cyclohexan (0.1 mL) unter Rühren versetzt. Nach Kühlung auf 0 °C fällt ein Niederschlag aus. Der Feststoff wird separiert, mit *n*-Hexan (2 · 0.1 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es wird ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 69 mg (72 %).

Die Darstellung des Isotopologs **83**-¹³C erfolgte durch die analoge Reaktion mit ¹³CS₂.

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle von **83** können durch Lagerung einer Lösung in Methylcyclohexan bei 0 °C erhalten werden.

Analytische Daten für *trans*-[Rh₂(μ-C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (83**):**

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.19 (m, q im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 8 Hz, 24 H, CH₂), 1.19 (m, t im ¹H{³¹P}-NMR-Spektrum, *J*_{H,H} = 8 Hz, 36 H, CH₃) 1.17 (s, 24 H, s CH₃) ppm.

¹¹B{¹H}-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = 33.6 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 439.4 (tquin, *J*_{Rh,C} = 45 Hz, *J*_{P,C} = 11 Hz, RhCRh), 81.7 (C(CH₃)₂), 25.1 (C(CH₃)₂), 17.1 (t, *J* = 12 Hz, CH₂), 9.3 (CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 11.9 (m, *J*_{Rh,P} = 164.2 Hz, *J*_{Rh,P} = 7.3 Hz, *J*_{P,P} = 2.3 Hz) ppm. Die Kopplungskonstanten wurden durch Simulation mittels gNMR^[506] bestimmt.

MS (LIFDI, Me₆Si₂): *m/z* = 1008 [M]⁺.

Elementaranalyse (%) für C₃₂H₅₄BO₂P₂Rh (1008.52 g/mol): Ber. C 44.06, H 6.38, S 6.38, Gef. C 44.06, H 8.66, S 5.74.

Abweichende analytische Daten für *trans*-[Rh₂(μ-¹³C)(SBpin)₂(PEt₃)₄] (83**-¹³C)**

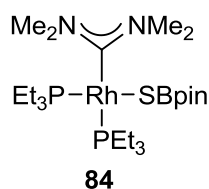
4. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.9$ (m, $J_{\text{Rh,P}} = 164.2$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 11$ Hz, $J_{\text{Rh,P}} = 7.3$ Hz, $J_{\text{P,P}} = 2.3$ Hz) ppm. Die Kopplungskonstanten wurden teilweise durch Simulation mittels gNMR^[506] bestimmt.

Umsetzung von $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**) mit $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**): Darstellung von $\text{trans-}[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**)

Eine Lösung aus $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{SBpin})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$ (**82**), die *in situ* aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (23.9 mg, 41 μmol) in Cyclohexan (0.3 mL) und CS_2 (2.5 μL , 41 μmol , 1 Äq.) in Cyclohexan (0.05 mL) in einem PFA-Inliner hergestellt wurde, wird mit einer Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (23.9 mg, 41 μmol , 1 Äq.) in Cyclohexan (0.3 mL) versetzt und geschüttelt. Nach 10 min werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **82** und **33** und die Bildung von $\text{trans-}[\text{Rh}_2(\mu\text{-C})(\text{SBpin})_2(\text{PEt}_3)_4]$ (**83**) beobachtet.

Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) mit Tetramethylthioharnstoff: Darstellung von $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{SBpin})\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**84**)



Eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{Bpin})(\text{PEt}_3)_3]$ (**33**) (20.4 mg, 35 μmol) in Me_6Si_2 (0.2 mL) in einem PFA-Inliner wird mit Tetramethylthioharnstoff (4.6 mg, 35 μmol , 1 Äq.) versetzt. Nach 4 h bei RT werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der vollständige Umsatz von **33** und die Bildung einer neuen Verbindung, bei der es sich vermutlich um $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{SBpin})\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ (**84**) handelt, sowie die Freisetzung von PEt_3 im Verhältnis von 1 : 1 (basierend auf dem Integralverhältnis der Signale) detektiert. Werden die flüchtigen Bestandteile der Lösung entfernt und die Rückstand erneut gelöst, wird NMR-spektroskopisch die Bildung neuer Verbindungen beobachtet. Ferner ist eine Verfärbung der Lösung zu erkennen.

Analytische Daten für $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{SBpin})\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{PEt}_3)_2]$ (84**) + PEt_3 :**

^1H -NMR (300.1 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 3.84$ (br s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.18 (m, 6 H, CH_2), 1.89 (m, 12 H, CH_2), 1.68-1.40 (m, 12+9+9+9 H, CH_3) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (96.3 MHz, Me_6Si_2): $\delta = 35.2$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 237.0$ (ddd, $J_{\text{P,C}} = 110$ Hz, $J_{\text{Rh,C}} = 42$ Hz, $J_{\text{P,C}} = 11$ Hz, RhC), 82.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 46.9 (br s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 (dm, $J_{\text{P,C}} = 11$ Hz, CH_2), 20.5 ($\text{PEt}_{3,\text{frei}}$), 17.8 (d, $J_{\text{P,C}} = 20$ Hz, CH_2), 10.9 ($\text{PEt}_{3,\text{frei}}$), 10.3 (CH_3), 10.1 (CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Cyclohexan- d_{12}): $\delta = 25.2$ (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 187$, $J_{\text{P,P}} = 38$, 1 P), 22.7 (dd, $J_{\text{Rh,P}} = 114$, $J_{\text{P,P}} = 38$, 1 P), -18.6 (b s, 1 P, $\text{PEt}_{3,\text{frei}}$) ppm.

MS (LIFDI, Me_6Si_2): $m/z = 598$ $[\text{M}]^+$, 480 $[\text{M} - \text{PEt}_3]^+$.

4. Experimenteller Teil

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 3987–3995.
- [2] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1786–1801; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1882–1898.
- [3] H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5254–5274 *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5380–5400.
- [4] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717–774.
- [5] G. Schmid, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2899–2907.
- [6] M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 490–492.
- [7] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4121–4122.
- [8] J. F. Hartwig, S. R. De Gala, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3661–3662.
- [9] J. F. Hartwig, X. He, *Organometallics* **1996**, 15, 5350–5358.
- [10] S. Sakaki, S. Kai, M. Sugimoto, *Organometallics* **1999**, 18, 4825–4837.
- [11] A. A. Dickinson, D. J. Willock, R. J. Calder, S. Aldridge, *Organometallics* **2002**, 21, 1146–1157.
- [12] W. H. Lam, S. Shimada, A. S. Batsanov, Z. Lin, T. B. Marder, J. A. Cowan, J. A. K. Howard, S. A. Mason, G. J. McIntyre, *Organometallics* **2003**, 22, 4557–4568.
- [13] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2004**, 23, 4178–4180.
- [14] H. Braunschweig, K. Radacki, F. Seeler, G. R. Whittell, *Organometallics* **2006**, 25, 4605–4610.
- [15] J. F. Hartwig, S. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4908–4909.
- [16] S. Aldridge, A. Al-Fawaz, R. J. Calder, A. A. Dickinson, D. J. Willock, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, 1846–1847.
- [17] S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 535–559.
- [18] G. J. Irvine, M. G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whittell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2685–2722.
- [19] D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6509–6517.
- [20] H. Braunschweig, C. Kollann, K. W. Klinkhammer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1523–1529.
- [21] H. Braunschweig, C. Kollann, U. Englert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 465–468.
- [22] H. Braunschweig, M. Colling, C. Kollann, U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2002**, 2289–2296.
- [23] D. L. Coombs, S. Aldridge, C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2002**, 3851–3858.
- [24] H. Braunschweig, P. Brenner, A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7171–7176.
- [25] J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Science* **2002**, 295, 305–308.
- [26] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 390–391.
- [27] H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51.
- [28] D. L. Kays, S. Aldridge, in *Struct. Bond.*, Berlin, **2008**, pp. 29–122.
- [29] K. C. Lam, W. H. Lam, Z. Lin, T. B. Marder, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2541–2547.
- [30] W. Clegg, F. J. Lawlor, T. B. Marder, P. Nguyen, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, E. G. Robins, A. J. Scott, et al., *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1998**, 301–310.
- [31] C. Dai, G. Stringer, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 273–275.

- [32] C. Dai, G. Stringer, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 272–273.
- [33] P. Nguyen, H. P. Blom, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9329–9330.
- [34] T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263–14278.
- [35] A. Kerr, N. C. Norman, A. Guy Orpen, M. J. Quayle, C. R. Rice, P. L. Timms, G. R. Whittell, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 319–320.
- [36] N. Lu, N. C. Norman, A. G. Orpen, M. J. Quayle, P. L. Timms, G. R. Whittell, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2000**, 4032–4037.
- [37] D. Curtis, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Starbuck, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1999**, 1687–1694.
- [38] H. Braunschweig, R. Bertermann, P. Brenner, M. Burzler, R. D. Dewhurst, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11828–11837.
- [39] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [40] T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70.
- [41] H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1946–1948; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1990–1992.
- [42] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadihi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [43] K. Takahashi, T. Ishiyama, N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 47–53.
- [44] H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15637–15643.
- [45] H. Nöth, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 623; *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 861–862.
- [46] H. Nöth, G. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* **1966**, *345*, 69–78.
- [47] G. Schmid, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 191–195.
- [48] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 819–830; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 920–930.
- [49] D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 878–879; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 854–855.
- [50] J. R. Knorr, J. S. Merola, *Organometallics* **1990**, *9*, 3008–3010.
- [51] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399–9400.
- [52] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957.
- [53] G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 2291–2296.
- [54] K. Burgess, W. A. van der Donk, S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9350–9359.
- [55] G. Schmid, W. Petz, W. Arloth, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 696–697; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 683.
- [56] S. Onozawa, Y. Hatanaka, T. Sakakura, S. Shimada, M. Tanaka, *Organometallics* **1996**, *15*, 5450–5452.
- [57] R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645.
- [58] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508–7510.
- [59] B. L. Tran, D. Adhikari, H. Fan, M. Pink, D. J. Mindiola, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 358–360.
- [60] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, D, **1995**.
- [61] H. Kono, K. Ito, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1975**, 1095–1096.
- [62] T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, *Chem. Commun.* **1997**, 53–54.
- [63] R. T. Baker, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367–4368.

- [64] P. Nguyen, G. Lesley, N. J. Taylor, T. B. Marder, N. L. Pickett, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4623–4624.
- [65] S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, R. T. Baker, N. J. Jones, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 304–305.
- [66] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.
- [67] S. Shimada, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2168–2171; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2226–2229.
- [68] F. E. S. Souza, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1501–1509.
- [69] M. Teltewskoi, J. A. Panetier, S. A. Macgregor, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947–3951; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4039–4043.
- [70] T. Braun, M. Ahijado Salomon, K. Altenhöner, M. Teltewskoi, S. Hinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1818–1822; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1850–1854.
- [71] P. L. Callaghan, R. Fernández-Pacheco, N. Jasim, S. Lachaize, T. B. Marder, R. N. Perutz, E. Rivalta, S. Sabo-Etienne, *Chem. Commun.* **2004**, 242–243.
- [72] J. F. Hartwig, K. S. Cook, M. Hapke, C. D. Incarvito, Y. Fan, C. E. Webster, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2538–2552.
- [73] H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, *287*, 1995–1997.
- [74] K. S. Cook, C. D. Incarvito, C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5474–5477; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5590–5593.
- [75] M. V. Câmpian, E. Clot, O. Eisenstein, U. Helmstedt, N. Jasim, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, D. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4375–4385.
- [76] M. V. Câmpian, J. L. Harris, N. Jasim, R. N. Perutz, T. B. Marder, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2006**, *25*, 5093–5104.
- [77] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 1178–1186.
- [78] G. Sivignon, P. Fleurat-Lessard, J.-M. Onno, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6656–6661.
- [79] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, R. L. Harlow, J. C. Calabrese, K. C. Lam, Z. Lin, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2665–2677.
- [80] A. Korostylev, I. Gridnev, J. M. Brown, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 329–334.
- [81] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, A. Schneider, F. Seeler, K. Uttinger, H. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7974–7983.
- [82] M. Hasegawa, Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6956–6960; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7062–7066.
- [83] M. Teltewskoi, Doktorarbeit: *Synthese eines Rhodium(I)-Borylkomplexes und dessen Verwendung in C-F-, C-H- und N-H-Aktivierungs- und Derivatisierungsreaktionen*, Humboldt-Universität zu Berlin, **2014**.
- [84] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, New York, **1993**.
- [85] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [86] D. Noveski, T. Braun, S. Krückemeier, *J. Fluor. Chem.* **2004**, *125*, 959–966.
- [87] J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, A. Sironi, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5665–5675.
- [88] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [89] T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6451–6457.
- [90] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9201–9203.
- [91] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123.

- [92] H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 418–422.
- [93] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8796–8800.
- [94] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* **2008**, *27*, 6005–6012.
- [95] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799.
- [96] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7858–7866.
- [97] H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3979–3982; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4054–4057.
- [98] L. Koren-Selfridge, I. P. Query, J. A. Hanson, N. A. Isley, I. A. Guzei, T. B. Clark, *Organometallics* **2010**, *29*, 3896–3900.
- [99] Y. Zhu, C.-H. Chen, C. M. Fafard, B. M. Foxman, O. V Ozerov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7980–7987.
- [100] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, P. Nguyen, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4367–4368.
- [101] D. Adhikari, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2007**, 4489–4491.
- [102] C. Kleeberg, L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5350–5354; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5454–5458.
- [103] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 5879–5886.
- [104] G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 5499–5505.
- [105] S. A. Westcott, T. B. Marder, R. T. Baker, *Organometallics* **1993**, *12*, 975–979.
- [106] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8863–8869.
- [107] S. Onozawa, M. Tanaka, *Organometallics* **2001**, *20*, 2956–2958.
- [108] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2006**, *25*, 2405–2408.
- [109] L. Dang, H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2007**, *26*, 2824–2832.
- [110] D. S. Laitar, E. Y. Tsui, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11036–11037.
- [111] H. Zhao, L. Dang, T. B. Marder, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5586–5594.
- [112] V. Lillo, M. R. Frutos, J. Ramírez, A. A. C. Braga, F. Maseras, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2614–2621.
- [113] M. L. McIntosh, C. M. Moore, T. B. Clark, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1996–1999.
- [114] K. M. Waltz, X. He, C. Muhoro, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11357–11358.
- [115] K. M. Waltz, C. N. Muhoro, J. F. Hartwig, *Organometallics* **1999**, *18*, 3383–3393.
- [116] K. M. Waltz, J. F. Hartwig, *Science* **1997**, *277*, 211–213.
- [117] C. E. Webster, Y. Fan, M. B. Hall, D. Kunz, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 858–859.
- [118] C. W. Liskey, C. S. Wei, D. R. Pahls, J. F. Hartwig, *Chem. Ber.* **2009**, 5603–5605.
- [119] G. A. Chotana, B. A. Vanchura, M. K. Tse, R. J. Staples, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Chem. Commun.* **2009**, 5731–5733.
- [120] H. Tamura, H. Yamazaki, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16114–16126.
- [121] T. Braun, D. Noveski, M. Ahijado, F. Wehmeier, *Dalton Trans.* **2007**, 3820–3825.
- [122] D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Dalton Trans.* **2004**, 4106–4119.
- [123] A. L. Raza, J. A. Panetier, M. Teltewskoi, S. A. Macgregor, T. Braun, *Organometallics* **2013**, *32*, 3795–3807.
- [124] T. Braun, F. Wehmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 613–625.
- [125] J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [126] H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119–2183.

- [127] M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3328–3348; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3412–3433.
- [128] E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 333–348.
- [129] V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 160–171.
- [130] L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, 16, 4920–4928.
- [131] S. J. Archibald, T. Braun, J. A. Gaunt, J. E. Hobson, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 2013–2018.
- [132] T. Braun, R. N. Perutz, *Perspectives in Organometallic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2003**.
- [133] I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 938–945.
- [134] A. Steffen, M. I. Sladek, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **2005**, 24, 4057–4064.
- [135] T. Braun, J. Izundu, A. Steffen, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2006**, 5118–5123.
- [136] T. Braun, R. N. Perutz, M. I. Sladek, *Chem. Commun.* **2001**, 2254–2255.
- [137] G. M. Brooke, *J. Fluor. Chem.* **1997**, 86, 1–76.
- [138] D. Breyer, T. Braun, P. Kläring, *Organometallics* **2012**, 31, 1417–1424.
- [139] D. Breyer, J. Berger, T. Braun, S. Mebs, *J. Fluor. Chem.* **2012**, 143, 263–271.
- [140] T. Braun, S. Parsons, R. N. Perutz, M. Voith, *Organometallics* **1999**, 18, 1710–1716.
- [141] T. Braun, S. Rothfeld, V. Schorlemer, A. Stammler, H.-G. Stammler, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 752–755.
- [142] S. Erhardt, S. A. Macgregor, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15490–15498.
- [143] A. Nova, S. Erhardt, N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15499–15511.
- [144] A. Nova, M. Reinhold, R. N. Perutz, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, *Organometallics* **2010**, 29, 1824–1831.
- [145] E. Jiao, F. Xia, H. Zhu, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 965, 92–100.
- [146] T. Braun, F. Wehmeier, K. Altenhöner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5321–5324; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5415–5418.
- [147] D. Noveski, T. Braun, M. Schulte, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Dalton Trans.* **2003**, 4075–4083.
- [148] T. Braun, D. Noveski, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2745–2748; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2870–2873.
- [149] J. Kohlmann, Diplomarbeit: *Borylierung fluorierter Substrate und katalytische Suzuki-Kreuzkupplung mit einem Aminosäure-Derivat*, Humboldt-Universität zu Berlin, **2013**.
- [150] R. J. Lindup, T. B. Marder, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2007**, 3664–3666.
- [151] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4648–4653.
- [152] H. Guo, F. Kong, K. Kanno, J. He, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2006**, 25, 2045–2048.
- [153] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15964–15965.
- [154] Y. Ishii, N. Chatani, S. Yorimitsu, S. Murai, *Chem. Lett.* **1998**, 157–158.
- [155] M. Arisawa, T. Suzuki, T. Ishikawa, M. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12214–12215.
- [156] T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2014**, DOI 10.1021/cr500257c.
- [157] K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1179–1191.
- [158] C. M. Crudden, D. Edwards, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 4695–4712.

- [159] I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4957–5026.
- [160] C. Widauer, H. Grützmacher, T. Ziegler, *Organometallics* **2000**, *19*, 2097–2107.
- [161] A. E. Dorigo, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 115–118; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 492–494.
- [162] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693–10702.
- [163] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1110–1113; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1181–1184.
- [164] S. J. Geier, E. E. Chapman, D. I. McIsaac, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 788–791.
- [165] R. B. Coapes, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2003**, 614–615.
- [166] M. Murata, K. Kawakita, T. Asana, A. Watanabe, Y. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 825–829.
- [167] S. Pereira, M. Srebnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 909–910.
- [168] D. A. Evans, G. C. Fu, B. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6679–6685.
- [169] D. A. Evans, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2280–2282.
- [170] K. Burgess, W. A. Van der Donk, A. M. Kook, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7360–7360.
- [171] K. Burgess, W. A. Van der Donk, A. M. Kook, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2949–2951.
- [172] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 601–612.
- [173] J. Zhang, B. Lou, G. Guo, L. Dai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1670–1672.
- [174] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2585–2588.
- [175] T. Ohmura, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990–4991.
- [176] S. Colin, L. Vaysse-Ludot, J.-P. Lecouvé, J. Maddaluno, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 4505–4511.
- [177] C. M. Vogels, P. G. Hayes, M. P. Shaver, S. A. Westcott, *Chem. Commun.* **2000**, 51–52.
- [178] C. M. Vogels, P. E. O'Connor, T. E. Phillips, K. J. Watson, M. P. Shaver, P. G. Hayes, S. A. Westcott, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1898–1905.
- [179] P. V. Ramachandran, M. P. Jennings, H. C. Brown, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1399–1402.
- [180] S. W. Hadebe, R. S. Robinson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4898–4904.
- [181] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4403–4404.
- [182] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1996**, *15*, 5155–5165.
- [183] G. Lesley, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, N. C. Norman, *Organometallics* **1996**, *15*, 5137–5154.
- [184] T. Ishiyama, N. Matsuda, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11018–11019.
- [185] T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics* **1996**, *15*, 713–720.
- [186] R. T. Baker, P. Nguyen, T. B. Marder, S. A. Westcott, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1336–1338; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1451–1452.
- [187] P. Nguyen, R. B. Coapes, A. D. Woodward, N. J. Taylor, J. M. Burke, J. A. Howard, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 77–85.
- [188] C. Pubill-Ulldemolins, M. Poyatos, C. Bo, E. Fernández, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 746–752.
- [189] J. Ramírez, M. Sanaú, E. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5194–5197; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5272–5275.
- [190] T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690.
- [191] C. N. Iverson, M. R. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 2757–2759.
- [192] J. J. J. Juliette, J. A. Gladysz, I. T. Horváth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1610–1612; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1682–1684.
- [193] L.-B. Han, M. Tanaka, *Chem. Commun.* **1999**, 395–402.

- [194] I. A. I. Mkhallid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890–931.
- [195] J. F. Hartwig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1992–2002.
- [196] C. S. Wei, C. A. Jiménez-Hoyos, M. F. Videa, J. F. Hartwig, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3078–3091.
- [197] H. Chen, J. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3391–3393; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3597–3599.
- [198] J. D. Lawrence, M. Takahashi, C. Bae, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15334–15335.
- [199] X. Wan, X. Wang, Y. Luo, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, *Organometallics* **2002**, *21*, 3703–3708.
- [200] C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696–7697.
- [201] J.-Y. Cho, C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12868–12869.
- [202] T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyauro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056–3058; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3182–3184.
- [203] D. W. Robbins, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4266–4269.
- [204] J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyauro, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5649–5651.
- [205] T. Ishiyama, J. Takagi, Y. Yonekawa, J. F. Hartwig, N. Miyauro, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1103–1106.
- [206] K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *207*, 21–25.
- [207] J. P. Parakka, J. A. Jeevarajan, A. S. Jeevarajan, L. D. Kispert, M. P. Cava, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 54–59.
- [208] M. K. Tse, J.-Y. Cho, M. R. Smith, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2831–2833.
- [209] T. Ishiyama, N. Miyauro, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 3–11.
- [210] W. H. Lam, K. C. Lam, Z. Lin, S. Shimada, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2004**, 1556–1562.
- [211] T. Ishiyama, K. Ishida, J. Takagi, N. Miyauro, *Chem. Lett.* **2001**, *2*, 1082–1083.
- [212] C. Bae, J. F. Hartwig, N. K. Boanen Harris, R. O. Long, K. S. Anderson, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 767–776.
- [213] Y. Kondo, D. García-Cuadrado, J. F. Hartwig, N. K. Boanen, N. L. Wagner, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1164–1165.
- [214] J. Shin, S. M. Jensen, J. Ju, S. Lee, Z. Xue, S. K. Noh, C. Bae, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8600–8608.
- [215] C. Bae, J. F. Hartwig, H. Chung, N. K. Harris, K. A. Switek, M. A. Hillmyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6410–6413; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6568–6571.
- [216] K. S. Webb, D. Levy, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5117–5118.
- [217] D. Holmes, G. A. Chotana, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1407–1410.
- [218] J. M. Murphy, X. Liao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15434–15435.
- [219] C. C. Tzschucke, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 761–764.
- [220] C. W. Liskey, X. Liao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11389–11391.
- [221] D. W. Robbins, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 933–937; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 967–971.
- [222] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyauro, *Chem. Commun.* **2003**, 2924–2925.
- [223] T. Kikuchi, Y. Nobuta, J. Umeda, Y. Yamamoto, T. Ishiyama, N. Miyauro, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4967–4971.
- [224] P. Harrisson, J. Morris, P. Steel, T. Marder, *Synlett* **2008**, *2009*, 147–150.
- [225] P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3586–3589.

- [226] A. Bonet, H. Gulyás, I. O. Koshevoy, F. Estevan, M. Sanaú, M. A. Ubeda, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6382–6390.
- [227] J. M. Murphy, C. C. Tzschucke, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 757–760.
- [228] N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**.
- [229] N. Miyaoura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535–1553.
- [230] S. Kawamorita, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8363–8366; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8513–8516.
- [231] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138.
- [232] D. G. Hall, Ed., *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, D, **2011**.
- [233] C. Liskey, J. Hartwig, *Synthesis* **2013**, *45*, 1837–1842.
- [234] B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116–2119.
- [235] N. Miyaoura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [236] N. Miyaoura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867.
- [237] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [238] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 864–873.
- [239] S. B. Duckett, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 28–31.
- [240] H. C. Brown, W. S. Park, J. S. Cha, B. T. Cho, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 337–342.
- [241] J. C. Walton, A. J. McCarroll, Q. Chen, B. Carboni, R. Nziengui, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5455–5463.
- [242] J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.
- [243] M. Filthaus, L. Schwertmann, P. Neuhaus, R. W. Seidel, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Organometallics* **2012**, *31*, 3894–3903.
- [244] J. Zhu, Z. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9384–9390.
- [245] H. Nöth, *Z. Naturforsch., Tl. B* **1984**, *39b*, 1463–1466.
- [246] F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, J. A. Ashmore, J. C. Green, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5282–5288.
- [247] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. J. Lawlor, N. C. Norman, N. L. Pickett, E. G. Robins, A. J. Scott, P. Nguyen, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5289–5293.
- [248] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, H. M. Manasevit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6245–6248.
- [249] J. Cid, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3616–3620.
- [250] C. Borner, C. Kleeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2486–2489.
- [251] R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1884–1893.
- [252] J. D. Buynak, B. Geng, *Organometallics* **1995**, *14*, 3112–3115.
- [253] G. M. Intille, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 695–702.
- [254] P. R. Blakemore, S. P. Marsden, H. D. Vater, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 773–776.
- [255] T. Ishiyama, M. Murata, T. Ahiko, N. Miyaoura, *Org. Synth.* **2004**, *Coll. Vol.*, 115–119; 2000, Vol.77, 176–180.
- [256] A. Moezzi, M. M. Olmstead, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **1992**, *11*, 2383–2388.
- [257] R. W. Mitchell, J. D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1971**, 3224–3230.
- [258] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1973**, 1912–1920.
- [259] F. J. Lahoz, A. Martin, M. A. Esteruelas, E. Sola, J. L. Serrano, L. A. Oro, *Organometallics* **1991**, *10*, 1794–1799.

- [260] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [261] M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 85–91.
- [262] M. Manger, J. Wolf, M. Teichert, D. Stalke, H. Werner, *Organometallics* **1998**, *17*, 3210–3221.
- [263] B. Li, H. Zhang, L. Huynh, M. Shatruk, E. V. Dikarev, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9155–9159.
- [264] G. Deacon, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.
- [265] G. R. Clark, G. J. Irvine, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 81–88.
- [266] H. Braunschweig, A. Damme, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5216–5218.
- [267] R. V. Parish, *NMR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood Limited, **1990**.
- [268] M. P. Mitoraj, H. Zhu, A. Michalak, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3379–3386.
- [269] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5–80.
- [270] W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 264–266.
- [271] S. T. Belt, M. Helliwell, W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1429–1440.
- [272] B. L. Edelbach, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7734–7742.
- [273] M. Aizenberg, D. Milstein, *Science* **1994**, *265*, 359–361.
- [274] M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8674–8675.
- [275] A. Adamczyk-Woźniak, M. Jakubczyk, A. Sporyński, G. Żukowska, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1753–1755.
- [276] A. Del Grosso, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. J. Ingleson, *Organometallics* **2010**, *29*, 241–249.
- [277] C.-T. Yang, Z.-Q. Zhang, Y.-C. Liu, L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3904–3907; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3990–3993.
- [278] J.-P. Bégue, D. Bonnet-Deplon, *Bioorganic and Medicinal Chemistry of Fluorine*, Wiley-VCH, Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [279] R. E. Banks, Ed., *Fluorine Chemistry at the Millenium. Fascinated by Fluorine*, Elsevier, Amsterdam, NL, **2000**.
- [280] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, D, **2004**.
- [281] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, D, **2000**.
- [282] D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1–11.
- [283] H.-J. Böhm, D. Banner, S. Bendels, M. Kansy, B. Kuhn, K. Müller, U. Obst-Sander, M. Stahl, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 637–643.
- [284] A. S. Paraskar, A. Sudalai, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4907–4916.
- [285] J. Burdeniuc, B. Jedicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154.
- [286] L. Keyes, J. A. Love, in *C-H and C-X Bond Functionalization: Transition Metal Mediation* (Ed.: X. Ribas), Royal Society of Chemistry, Dorchester, UK, **2013**.
- [287] T. Braun, R. N. Perutz, *Chem. Commun.* **2002**, 2749–2757.
- [288] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326.
- [289] H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957–1985.
- [290] T. Braun, R. N. Perutz, in *Compr. Organomet. Chem. III* (Eds.: R.H. Crabtree, M.P. Mingos), Oxford, UK, **2007**, pp. 725–758.
- [291] R. P. Hughes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4591–4606.
- [292] W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 3991–3995.
- [293] G. Meier, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546–1548; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1575–1577.

- [294] T. G. Richmond, *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [295] T. Richmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3241–3244; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3378–3380.
- [296] S. A. Macgregor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 67–76.
- [297] A. D. Sun, J. A. Love, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10362–10374.
- [298] J.-F. Paquin, *Synlett* **2011**, *2011*, 289–293.
- [299] M. Crespo, *Organometallics* **2012**, *31*, 1216–1234.
- [300] M. Klahn, U. Rosenthal, *Organometallics* **2012**, *31*, 1235–1244.
- [301] J. A. Hatnean, S. A. Johnson, *Organometallics* **2012**, *31*, 1361–1373.
- [302] J. Weaver, S. Senaweera, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 7413–7428.
- [303] S. A. Johnson, E. T. Taylor, S. J. Cruise, *Organometallics* **2009**, *28*, 3842–3855.
- [304] S. A. Johnson, C. W. Huff, F. Mustafa, M. Saliba, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17278–17280.
- [305] M. Reinhold, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268–5276.
- [306] A. D. Selmezy, W. D. Jones, M. G. Partridge, R. N. Perutz, *Organometallics* **1994**, *13*, 522–532.
- [307] T. Tanabe, W. W. Brennessel, E. Clot, O. Eisenstein, W. D. Jones, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10495–10509.
- [308] M. E. Evans, C. L. Burke, S. Yaibuathes, E. Clot, O. Eisenstein, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13464–13473.
- [309] R. Bosque, E. Clot, S. Fantacci, F. Maseras, O. Eisenstein, R. N. Perutz, K. B. Renkema, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12634–12640.
- [310] M. Jańczyk, A. Adamczyk-Woźniak, A. Sporzyński, W. Wróblewski, *Anal. Chim. Acta* **2012**, *733*, 71–77.
- [311] G. A. Chotana, M. A. Rak, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539–10544.
- [312] P. Zhao, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11618–11619.
- [313] P. Zhao, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1876–1877.
- [314] P. Zhao, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2008**, *27*, 4749–4757.
- [315] J. W. Clary, T. J. Rettenmaier, R. Snelling, W. Bryks, J. Banwell, W. T. Wipke, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9602–9610.
- [316] E. Clot, C. Mégret, O. Eisenstein, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7817–7827.
- [317] M. Ahijado Salomon, A.-K. Jungton, T. Braun, *Dalton Trans.* **2009**, 7669–7677.
- [318] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, A. Williamson, L. J. Wright, *Organometallics* **2000**, *19*, 4344–4355.
- [319] R. P. Hughes, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 183–267.
- [320] M. Ahijado Salomon, T. Braun, D. Noveski, N. Kocher, B. Neumann, D. Stalke, H.-G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6947–6951; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7107–7111.
- [321] M. Ahijado Salomon, T. Braun, A. Penner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8867–8871; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8999–9003.
- [322] T. Braun, B. Blöcker, V. Schorlemer, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2002**, 2213–2218.
- [323] P. Leowanawat, A.-M. Resmerita, C. Moldoveanu, C. Liu, N. Zhang, D. A. Wilson, L. M. Hoang, B. M. Rosen, V. Percec, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7822–7828.
- [324] J. Kryczka, S. Drzewiecki, J. Szczypińska, Żukowska, A. Adamczyk Woźniak, J. S. Syzdek, M. Marcinek, A. Sporzyński, W. Wieczorek, in *ECS Trans.*, The Electrochemical Society, **2010**, pp. 61–71.
- [325] C. F. Rentzsch, E. Tosh, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1610–1617.
- [326] P. R. Rablen, J. F. Hartwig, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4121–4122.

- [327] M. A. Larsen, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4287–4299.
- [328] T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7534–7535.
- [329] T. Ishiyama, H. Isou, T. Kikuchi, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159–161.
- [330] S. Kawamorita, H. Ohmiya, K. Hara, A. Fukuoka, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5058–5059.
- [331] T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1369–1375.
- [332] S. Paul, G. A. Chotana, D. Holmes, R. C. Reichle, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15552–15553.
- [333] I. A. I. Mkhaliid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489–491; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 503–509.
- [334] G. A. Chotana, V. A. Kallepalli, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6103–6114.
- [335] H. Usta, G. Lu, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034–9305.
- [336] E. M. Beck, R. Hatley, M. J. Gaunt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3004–3007; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3046–3049.
- [337] S. Claudel, C. Gosmini, J. M. Paris, J. Périchon, *Chem. Commun.* **2007**, 3667–3669.
- [338] K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *207*, 21–25.
- [339] D. Haddenham, C. L. Bailey, C. Vu, G. Nepomuceno, S. Eagon, L. Pasumansky, B. Singaram, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 576–583.
- [340] J. R. Bleake, E. S. Wise, M. Shokeen, N. P. Rath, *Organometallics* **2005**, *24*, 805–808.
- [341] J. R. Bleake, M. Shokeen, E. S. Wise, N. P. Rath, *Organometallics* **2006**, *25*, 2486–2500.
- [342] H. C. Brown, N. G. Bhat, V. Somayaji, *Organometallics* **1983**, *2*, 1311–1316.
- [343] U. Helmstedt, P. Lönnecke, J. Reinhold, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4922–4930.
- [344] W. D. Jones, L. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 559–564.
- [345] K. M. Rao, C. L. Day, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 5046–5049.
- [346] C. Bianchini, M. V. Jimenez, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics* **1995**, *14*, 4858–4864.
- [347] C. Bianchini, M. V. Jimenez, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics* **1995**, *14*, 3196–3202.
- [348] L. Wang, W. He, Z. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599–621.
- [349] S. S. Oster, M. R. Grochowski, R. J. Lachicotte, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 4923–4931.
- [350] K. Yu, H. Li, E. J. Watson, K. L. Virkaitis, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3550–3559.
- [351] A. Tlili, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6818–6819; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6952–6954.
- [352] X. Shao, X. Wang, T. Yang, L. Lu, Q. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3457–3460; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3541–3544.
- [353] A. S. Vinogradov, V. I. Krasnov, V. E. Platonov, *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *44*, 95–102.
- [354] L. M. Yagupol'skii, A. Y. Il'chenko, N. V Kondratenko, *Russ. Chem. Rev.* **1974**, *32*, 32–47.
- [355] C. Hansch, A. Leo, S. H. Unger, K. H. Kim, D. Nikaitani, E. J. Lien, *J. Med. Chem.* **1973**, *16*, 1207–1216.
- [356] F. Leroux, P. Jeschke, M. Schlosser, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 827–856.
- [357] P. Jeschke, *Pest Manag. Sci.* **2010**, *66*, 10–27.
- [358] M. Rueping, N. Tolstoluzhsky, P. Nikolaienko, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14043–14046.
- [359] V. N. Boiko, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 880–921.
- [360] T. Bootwicha, X. Liu, R. Pluta, I. Atodiresei, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12856–12859; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13093–13097.

- [361] G. Teverovskiy, D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7312–7314; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7450–7452.
- [362] C.-P. Zhang, D. a Vicic, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 183–5.
- [363] C. Chen, Y. Xie, L. Chu, R.-W. Wang, X. Zhang, F.-L. Qing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2492–2495; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2542–2545.
- [364] L. D. Tran, I. Popov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18237–18240.
- [365] S. Alazet, L. Zimmer, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10814–10817; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11014–11017.
- [366] R. Pluta, P. Nikolaienko, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1650–1653; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1676–1679.
- [367] B. Bayarmagnai, C. Matheis, E. Risto, L. J. Goossen, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2343–2348.
- [368] F. Baert, J. Colomb, T. Billard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10382–10385; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10528–1053.
- [369] Z. Weng, W. He, C. Chen, R. Lee, D. Tan, Z. Lai, D. Kong, Y. Yuan, K.-W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1548–1552; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1588–1592.
- [370] N. Roques, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *107*, 311–314.
- [371] R.-Y. Tang, P. Zhong, Q.-L. Lin, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 636–640.
- [372] B. Gabriele, H. Benabdelkamel, P. Plastina, A. Fazio, G. Sindona, L. Di Donna, *Synthesis* **2008**, 2953–2956.
- [373] H. Marom, S. Antonov, Y. Popowski, M. Gozin, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 5240–5246.
- [374] J. Takagi, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 166–169.
- [375] D. W. Robbins, T. A. Boebel, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4068–4069.
- [376] S. Kawamorita, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3855–3858.
- [377] K. Yamazaki, S. Kawamorita, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3978–3981.
- [378] A. Ros, R. López-Rodríguez, B. Estepa, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4573–4576.
- [379] S. M. Preshlock, D. L. Plattner, P. E. Maligres, S. W. Krska, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12915–12919; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13153–13157.
- [380] P. C. Roosen, V. a Kallepalli, B. Chattopadhyay, D. a Singleton, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11350–11353.
- [381] A. Ros, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3229–3243.
- [382] T. Ishiyama, H. Isou, T. Kikuchi, N. Miyaara, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 159–161.
- [383] H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 134–137.
- [384] S. Kawamorita, H. Ohmiya, K. Hara, A. Fukuoka, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5058–5059.
- [385] S. Kawamorita, T. Miyazaki, H. Ohmiya, T. Iwai, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19310–19313.
- [386] A. Ros, B. Estepa, R. López-Rodríguez, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11724–11728; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11928–11932.
- [387] Q. Jiang, D. Duan-Mu, W. Zhong, H. Chen, H. Yan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1903–1907.
- [388] K. M. Crawford, T. R. Ramseyer, C. J. A. Daley, T. B. Clark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7589–7593; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7719–772.
- [389] S. Cabiddu, C. Fattuoni, C. Floris, G. Gelli, S. Melis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 1–8.
- [390] S. Cabiddu, C. Fattuoni, C. Floris, G. Gelli, S. Melis, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4965–4974.
- [391] M. G. Cabiddu, S. Cabiddu, E. Cadoni, R. Corrias, C. Fattuoni, C. Floris, S. Melis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 125–140.
- [392] P. C. Roosen, V. A. Kallepalli, B. Chattopadhyay, D. A. Singleton, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11350–11353.

- [393] A. Harsányi, É. Dorkó, Á. Csapó, T. Bakó, C. Peltz, J. Rábai, *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 1241–1246.
- [394] P. Kirsch, G. V Rösenthaller, *Current Fluoroorganic Chemistry*, ACS, Washington, DC, **2007**.
- [395] R. W. Winter, R. A. Dodean, G. L. Gard, *SF₅-Synthons: Pathways to Organic Derivatives of SF₆*, ACS, Washington, DC, **2005**.
- [396] R. D. Verma, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 125–169.
- [397] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3072–3076.
- [398] W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3064–3072.
- [399] R. D. Bowden, P. J. Comina, M. P. Greenhall, B. M. Kariuki, A. Loveday, D. Philp, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3399–3408.
- [400] W. R. Dolbier, S. Aït-Mohand, T. D. Schertz, T. A. Sergeeva, J. A. Cradlebaugh, A. Mitani, G. L. Gard, R. W. Winter, J. S. Thrasher, *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 1302–1310.
- [401] S. Altomonte, M. Zanda, *J. Fluor. Chem.* **2012**, *143*, 57–93.
- [402] B. Stump, C. Eberle, W. B. Schweizer, M. Kaiser, R. Brun, R. L. Krauth-Siegel, D. Lentz, F. Diederich, *ChemBioChem* **2009**, *10*, 79–83.
- [403] J. T. Welch, D. S. Lim, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6659–6666.
- [404] Y. Huang, G. L. Gard, J. M. Shreeve, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6951–6954.
- [405] Y. Nishihara, K. Nara, Y. Nishide, K. Osakada, *Dalton Trans.* **2004**, 1366–1375.
- [406] L. Zámotná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2745–2749; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2783–2784.
- [407] R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Fluor. Chem.* **1982**, *20*, 85–88.
- [408] M. Ferrer, D. Gómez-Bautista, A. Gutiérrez, J. R. Miranda, G. Orduña-Marco, L. A. Oro, J. J. Pérez-Torrente, O. Rossell, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1699–1711.
- [409] G. Gupta, A. Garci, B. S. Murray, P. J. Dyson, G. Fabre, P. Trouillas, F. Giannini, J. Furrer, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15457–15463.
- [410] J. Hellberg, T. Remonen, F. Allared, J. Slätt, M. Svensson, *Synthesis* **2003**, 2199–2205.
- [411] A. Aslund, A. Herland, P. Hammarström, K. P. R. Nilsson, B.-H. Jonsson, O. Inganäs, P. Konradsson, *Bioconjug. Chem.* **2007**, *18*, 1860–1868.
- [412] T. Ohmura, A. Kijima, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6070–6071.
- [413] B. Avitia, E. MacIntosh, S. Muhia, E. Kelson, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1631–1634.
- [414] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9640–9642.
- [415] A. Osichow, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Organometallics* **2013**, *32*, 5239–5242.
- [416] M. Sugimoto, L. Uehlin, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13196–13197.
- [417] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1348–1350; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456–1459.
- [418] H. F. Bettinger, M. Filthaus, H. Bornemann, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4744–4747; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4822–4825.
- [419] H. D. S. Guerrand, L. D. Marciasini, M. Jousseau, M. Vaultier, M. Pucheault, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5573–5579.
- [420] T. M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15440–15456.
- [421] A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1111–1121.
- [422] M. O'Neill, D. A. Addy, I. Riddlestone, M. Kelly, N. Phillips, S. Aldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11500–11503.
- [423] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335.

- [424] A. Cassen, Y. Gloaguen, L. Vendier, C. Duhayon, A. Poblador-Bahamonde, C. Raynaud, E. Clot, G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7569–7573; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7699–7703.
- [425] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738–6744.
- [426] E. Morgan, D. F. MacLean, R. McDonald, L. Turculet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14234–14236.
- [427] M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644–13645.
- [428] A. C. Sykes, P. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2006**, *25*, 1664–1675.
- [429] S. Hawkeswood, P. Wei, J. W. Gauld, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4301–4308.
- [430] H. R. Morales, H. Tlahuext, F. Santiesteban, R. Contreras, *Spectrochim. Acta* **1984**, *9*, 855–862.
- [431] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1145–1164.
- [432] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [433] D. Männig, H. Nöth, H. Prigge, A.-R. Rotsch, S. Gopinathan, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 1–20.
- [434] J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5649–5651.
- [435] V. A. Kallepalli, F. Shi, S. Paul, E. N. Onyeozili, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9199–9201.
- [436] T. B. Marder, N. C. Norman, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 63–73.
- [437] C. Dai, E. G. Robins, A. J. Scott, W. Clegg, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **1998**, 1983–1984.
- [438] J. Ramírez, A. M. Sagarra, E. Fernández, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1289–1294.
- [439] A. Appel, T. M. Cameron, C. A. G. Carter, M. K. J. Gagnon, G. Mann, R. T. Baker, D. J. Harrison, C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Contemporary Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.
- [440] T. Ohmura, T. Awano, M. Suginome, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 664–665.
- [441] R. Smoum, A. Rubinstein, V. M. Dembitsky, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4156–4220.
- [442] W. Yang, X. Gao, B. Wang, *Med. Res. Rev.* **2003**, *23*, 346–368.
- [443] C. Kleeberg, E. Feldmann, E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13538–13543.
- [444] C. A. G. Carter, C. M. Vogels, D. J. Harrison, M. K. J. Gagnon, D. W. Norman, R. F. Langler, R. T. Baker, S. A. Westcott, *Organometallics* **2001**, *20*, 2130–2132.
- [445] K. Altenhöner, Diplomarbeit: *Katalytische C-F-Aktivierung und Borylierung perfluorierter Alkene am Rhodium*, Universität Bielefeld, **2007**.
- [446] A. Lang, J. Knizek, H. Nöth, S. Schur, M. Thomann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 901–907.
- [447] I. A. I. Mkhaliid, R. B. Coapes, S. N. Edes, D. N. Coventry, F. E. S. Souza, R. L. Thomas, J. J. Hall, S.-W. Bi, Z. Lin, T. B. Marder, *Dalton Trans.* **2008**, 1055–1064.
- [448] J. Takaya, N. Kirai, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12980–12983.
- [449] G. A. Slough, R. Hayashi, J. R. Ashbaugh, S. L. Shamblin, A. M. Aukamp, *Organometallics* **1994**, *13*, 890–898.
- [450] J. R. Bleeker, E. Donnay, N. P. Rath, *Organometallics* **2002**, *21*, 4099–4112.
- [451] J. R. Bleeker, R. R. Burch, C. L. Coulman, B. C. Schardt, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1316–1318.
- [452] O. Baron, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3133–3135; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3193–3195.

- [453] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671–1674; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1703–1706.
- [454] J. Linshoeft, A. C. J. Heinrich, S. A. W. Segler, P. J. Gates, A. Staubitz, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5644–5647.
- [455] M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 245–256.
- [456] J. K. MacDougall, M. C. Simpson, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2877–2881.
- [457] W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy, E. F. Mooney, *Carbohydr. Res.* **1973**, *28*, 1–12.
- [458] S. E. Boyd, L. D. Field, T. W. Hambley, M. G. Partridge, *Organometallics* **1993**, *12*, 1720–1724.
- [459] W. S. Weston, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 99–117.
- [460] B. Xiao, Y.-M. Li, Z.-J. Liu, H.-Y. Yang, Y. Fu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4854–4856.
- [461] G. Mann, K. D. John, R. T. Baker, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2105–2108.
- [462] M. A. Beenen, C. An, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6910–6911.
- [463] C. Solé, H. Gulyás, E. Fernández, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3769–3771.
- [464] K. Hong, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9252–9254.
- [465] S.-S. Zhang, Y.-S. Zhao, P. Tian, G.-Q. Lin, *Synlett* **2013**, *24*, 437–442.
- [466] T. M. Cameron, R. T. Baker, S. A. Wescott, *Chem. Commun.* **1998**, 2395–2396.
- [467] V. P. Ananikov, R. Szilagyi, K. Morokuma, D. G. Musaev, *Organometallics* **2005**, *24*, 1938–1946.
- [468] P. Zhao, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3124–3125.
- [469] L. Cuesta, D. C. Gerbino, E. Hevia, D. Morales, M. E. Navarro Clemente, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, I. del Río, et al., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1765–1777.
- [470] L. Cuesta, M. A. Huertos, D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, A. Menéndez-Velazquez, S. García-Granda, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2836–2845.
- [471] G. E. Herberich, H. Mayer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, C29–C31.
- [472] J. C. Bryan, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2826–2828.
- [473] F.-M. Su, J. C. Bryan, S. Jang, J. M. Mayer, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1261–1277.
- [474] J. C. Bryan, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2298–2308.
- [475] M. A. Lockwood, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1997**, *16*, 3574–3575.
- [476] A. Antiñolo, S. Garcia-Liedó, J. M. de Ilarduya, A. Otero, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 85–90.
- [477] K. A. Hall, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10402–10411.
- [478] G. A. Pierce, D. Vidovic, D. L. Kays, N. D. Coombs, A. L. Thompson, E. D. Jemmis, S. De, S. Aldridge, *Organometallics* **2009**, *28*, 2947–2960.
- [479] J. K. MacDougall, M. C. Simpson, M. J. Green, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1996**, 1161–1172.
- [480] J. Rankin, A. C. Benyei, A. D. Poole, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1999**, 3771–3782.
- [481] J. Rankin, A. C. Benyei, D. J. Cole-Hamilton, A. D. Poole, *Chem. Commun.* **1997**, 1835–1836.
- [482] M. J. Payne, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 3167–3176.
- [483] A. J. Blake, E. A. V Ebsworth, P. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1773–1775.
- [484] P. Zhao, C. Krug, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12066–12073.
- [485] S. Wanniarachchi, B. J. Liddle, B. Kizer, J. S. Hewage, S. V Lindeman, J. R. Gardinier, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10572–10580.
- [486] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
- [487] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8872–8873.

- [488] F. Huang, C. Zhang, J. Jiang, Z.-X. Wang, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3816–3825.
- [489] S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10253–10255; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10443–10445.
- [490] M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, L. Maron, F.-G. Fontaine, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9326–9329.
- [491] G. K. Anderson, R. J. Cross, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 185.
- [492] J. Voigt, M. A. Chilleck, T. Braun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4052–8.
- [493] S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3071–3075.
- [494] J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002–1006.
- [495] I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 161–194.
- [496] M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, 267–268.
- [497] M. C. Baird, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1967**, 865–872.
- [498] M. C. Baird, G. Hartwell, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1967**, 2037–2040.
- [499] R. Wiedemann, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 29–31.
- [500] D. Commereuc, I. Douek, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1970**, 1771–1778.
- [501] A. Ariaifard, N. J. Brookes, R. Stranger, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11928–11938.
- [502] M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Mora, E. Oñate, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7543–7545.
- [503] A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics* **1997**, *16*, 4517–4518.
- [504] P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801–1846.
- [505] W. Petz, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1689–1733.
- [506] P. H. M. Budzelaar, *gNMR*, Version 6.0, Ivory Software, **2006**.
- [507] J. A. Fernández-Salas, S. Manzini, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5829–5831.
- [508] R. D. Young, A. F. Hill, G. E. Cavigliasso, R. Stranger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3699–3702; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3787–3790.
- [509] E. Solari, S. Antonijevic, S. Gauthier, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 367–371.
- [510] F. J. G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 406–408; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 401–402.
- [511] T. Rappert, O. Nuernberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156–4164.
- [512] H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375–1384.
- [513] Y.-R. Luo, J.-P. Cheng, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2014**.
- [514] D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 681–690.
- [515] D. Mansuy, J. P. Lecomte, J. C. Chottard, J. F. Bartoli, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3119–3121.
- [516] S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 574–588.
- [517] A. C. Chen, L. Ren, A. Decken, C. M. Crudden, *Organometallics* **2000**, *19*, 3459–3461.
- [518] D. P. Allen, C. M. Crudden, L. A. Calhoun, R. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3203–3209.
- [519] M. T. Zamora, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton Trans.* **2009**, 7269–7287.
- [520] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901–3905.
- [521] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1984**, 2355–2364.

- [522] D. M. Khranov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042–6049.
- [523] B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, R. M. Slade, R. E. Stainbank, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 881–885.
- [524] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219–224.
- [525] W. Petz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 367–368; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 288.
- [526] W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, 415–420.
- [527] U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 149–165.
- [528] R. D. Adams, M. Huang, J. H. Yamamoto, L. Zhang, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 137–142.
- [529] S. J. Ahmed, M. I. Hyder, S. E. Kabir, M. A. Miah, A. J. Deeming, E. Nordlander, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 309–322.
- [530] M. I. Bruce, M. L. Cole, R. S. C. Fung, C. M. Forsyth, M. Hilder, P. C. Junk, K. Konstas, *Dalton Trans.* **2008**, 4118–4128.
- [531] E. Brendler, A. F. Hill, J. Wagler, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11300–11304.
- [532] J. M. Praetorius, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2008**, 4079–4094.
- [533] J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333–3384.
- [534] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833–1853.
- [535] R. W. Alder, M. E. Blake, J. M. Oliva, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11200–11211.
- [536] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032.
- [537] M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Organometallics* **1990**, *9*, 986–998.
- [538] H. Braunschweig, M. Burzler, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8071–8073; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8217–8219.
- [539] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Progr. Cryst. Struct. Solut. Univ. Göttingen* **1997**.
- [540] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Progr. Cryst. Struct. Refinement, Univ. Göttingen* **1997**.
- [541] G. M. Sheldrick, *SHELXL2013, Progr. Cryst. Struct. Refinement, Univ. Göttingen* **2013**.
- [542] W. W. S. H., *Syn. React. Inorg. Met. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.
- [543] A. van der Ent, O. A. L., *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1990**.
- [544] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1974**.
- [545] M. Higuchi, K. Yamamoto, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 765–770.
- [546] W. Dai, R. Srinivasan, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2204–2208.
- [547] L. Liu, S. Zhang, X. Fu, C.-H. Yan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10148–10150.
- [548] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3831–3841.
- [549] I. Kieltsch, P. Eisenberger, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 754–757; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 768–771.
- [550] C. W. Liskey, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12422–12425.
- [551] H. Noguchi, K. Hojo, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 758–759.
- [552] N. Iwade, M. Suginome, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1713–1717.
- [553] A. Roscher, A. Bockholt, T. Braun, *Dalton Trans.* **2009**, 1378–1382.
- [554] A. Giros, *Synlett* **2012**, *23*, 805–806.
- [555] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1049–1067.
- [556] P. J. Domaille, J. D. Druliner, L. W. Gosser, J. M. Read, E. R. Schmelzer, W. R. Stevens, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 189–194.

6. ANHANG

6.1 ABKÜRZUNGEN

Add.	Addition
APT	<i>attached proton test</i>
Ar	Aryl
Ar ^F	fluorierter Arylrest
BDE	Bindungsdissoziationsenergie bei 298 K
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
br	breit
cat	Catecholato (1,2-O ₂ -C ₆ H ₄)
cat*	am Aromaten substituiertes Catecholato
COD	1,5-Cyclooctadien
COE	Cycloocten
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenacetone
DCM	Dichlormethan
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (Cy ₂ PCH ₂ CH ₂ PCy ₂)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dippe	1,2-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)ethan (^{<i>i</i>} Pr ₂ PCH ₂ CH ₂ P ^{<i>i</i>} Pr ₂)
dippp	1,2-Bis(di- <i>iso</i> -propylphosphino)propan (^{<i>i</i>} Pr ₂ PCH ₂ CH ₂ CH ₂ P ^{<i>i</i>} Pr ₂)
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂)
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂)
dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butylbipyridin
EI	Elektronenstoßionisation
Elim.	Eliminierung
ESI	Elektrosprayionisation

η^n	Haptizität des Liganden mit der Anzahl n an koordinierenden Atomen
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Hal	Halogen
Hex	Hexyl
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>
ICy	1,3-Bis(cyclohexyl)imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPy	1,3-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
κ^n	mehrzähniger Ligand mit der Anzahl n an koordinierenden Atomen
Koord.	Koordination
L	Ligand
LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Metall
$[M]^+$	Molekülion
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , kernmagnetische Resonanz
ONIOM	<i>own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics</i>
ox.	oxidativ
phen	Phenanthrolin
pin	Pinacolato ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}$)
py	Pyridin
R	organischer Rest
red.	reduktiv
RT	Raumtemperatur
T	Temperaturerhöhung
tart	Dimethyl-L-tartrat (<i>R,R</i> -1,2- $\text{O}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})$)
Tf	Trifluormethansulfonyl, Triflyl (SO_2CF_3)

THF	Tetrahydrofuran
tmphen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin
TOF	<i>time of flight</i> , Flugzeit
Tol	Tolyl
TON	<i>Turnover Number</i> , Umsatzzahl
Tp`	Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan ([Ph ₂ PCH ₂ CH ₂] ₂ PPh)
^p Ts	Tosyl, <i>para</i> -Toluolsulfonyl (SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃)
VE	Valenzelektronen

6.2 KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN UND MESSPARAMETER

Verbindung	58	59	60
Empirical formula	C ₂₄ H ₄₇ F ₃ P ₃ Rh	C ₂₄ H ₄₈ F ₂ P ₃ Rh	C ₂₃ H ₄₇ F ₂ NP ₃ Rh
Formula weight	588.44	570.44	571.43
Crystal size (mm ³)	0.48 x 0.16 x 0.08	0.46 x 0.44 x 0.42	0.16 x 0.08 x 0.04
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> $\bar{1}$
a (Å)	9.7803(2)	9.7878(5)	9.9696(8)
b (Å)	15.2578(3)	15.2914(6)	15.5085(12)
c (Å)	19.8776(5)	19.3118(9)	18.3626(16)
α (°)			83.829(4)
β (°)	108.4610(19)	107.159(3)	76.768(3)
γ (°)			89.231(3)
V (Å ³)	2813.61(11)	2761.7(2)	2747.5(4)
Z	4	4	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.389	1.372	1.381
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.807	0.815	0.821
θ range (°)	4.75 - 27.50	4.67 - 29.17	2.47 - 26.87
Reflections collected	47944	59224	67901
Independent reflections	6425	7398	11818
R _{int}	0.0777	0.0382	0.0733
Goodness-of-fit on F ²	1.023	1.031	1.026
Completeness to max. θ	99.4 %	99.2 %	99.3 %
R ₁ , ω R ₂ on all data	0.0322, 0.0589	0.0220, 0.0475	0.0545, 0.0999
R ₁ , ω R ₂ [I ₀ >2 σ (I ₀)]	0.0245, 0.0571	0.0184, 0.0463	0.0382, 0.0898
Reflect. with [I ₀ >2 σ (I ₀)]	5510	6831	9567
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	0.493, -0.824	0.401, -0.848	1.124/ -0.884
CCDC	1023375	1023374	1023373

Verbindung	63	2,6-(Bpin) ₂ - C ₆ H ₃ SCF ₃	65
Empirical formula	C ₅₂ H ₉₆ B ₂ O ₄ P ₄ Rh ₂ S ₂	C ₁₉ H ₂₇ B ₂ F ₃ O ₄ S	C ₄₈ H ₉₄ P ₄ Rh ₂ S ₂
Formula weight	1200.73	430.08	1065.05
Crystal size (mm ³)	0.42 x 0.28 x 0.20	0.48 x 0.42 x 0.36	0.48 x 0.36 x 0.26
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13.4539(4)	10.7559(6)	26.9481(8)
<i>b</i> (Å)	16.0034(4)	13.0899(7)	14.2235(2)
<i>c</i> (Å)	15.2219(5)	15.5458(7)	15.6018(5)
α (°)			
β (°)	118.860(2)	92.095(2)	115.583(2)
γ (°)			
<i>V</i> (Å ³)	2870.35(15)	2187.3(2)	5393.8(3)
<i>Z</i>	2	4	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.389	1.306	1.312
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.800	0.195	0.838
θ range (°)	2.54 - 26.56	2.45 - 25.40	2.646 - 27.499
Reflections collected	40274	27049	43889
Independent reflections	5716	4046	6206
<i>R</i> _{int}	0.0790	0.0244	0.0563
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042	1.001	0.921
Completeness to max. θ	99.4 %	99.4 %	99.9 %
<i>R</i> ₁ , ωR ₂ on all data	0.0528, 0.0650	0.0532, 0.1285	0.0285, 0.0436
<i>R</i> ₁ , ωR ₂ [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	0.0322, 0.0618	0.0493, 0.1244	0.0193, 0.0424
Reflect. with [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	4365	3671	5155
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	0.447/ -0.524	0.743/ -0.504	0.638/ -0.523
CCDC		990620	

Verbindung	PhN(H)BO ₂ C ₅ H ₁₀	66	67
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₄ BN ₂ O ₂	C ₂₄ H ₅₇ BO ₃ P ₃ Rh	C ₂₆ H ₄₇ BF ₃ O ₃ P ₂ Rh
Formula weight	203.04	600.32	640.30
Crystal size (mm ³)	0.36 x 0.40 x 0.02	0.28 x 0.24 x 0.10	0.33 x 0.30 x 0.28
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ /c
a (Å)	13.8103(11)	10.8214(8)	16.1641(4)
b (Å)	5.6469(3)	13.3028(6)	10.6262(2)
c (Å)	16.9017(15)	11.7681(9)	19.1733(4)
α (°)			
β (°)	123.097(5)	113.017(3)	112.801(2)
γ (°)			
V (Å ³)	1104.22(14)	1559.21(18)	3035.91(12)
Z	4	2	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.221	1.279	1.401
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.082	0.723	0.711
θ range (°)	2.42 - 26.13	2.42 - 25.05	2.10 - 29.50
Reflections collected	5938	22344	51321
Independent reflections	2186	5522	8454
R _{int}	0.0629	0.0860	0.0399
Goodness-of-fit on F ²	1.009	1.051	0.838
Completeness to max. θ	99.6 %	99.9 %	99.9 %
R ₁ , ω R ₂ on all data	0.0965, 0.1819	0.0225, 0.0611	0.0301, 0.0471
R ₁ , ω R ₂ [I ₀ >2 σ (I ₀)]	0.0628, 0.1653	0.0224, 0.0611	0.0211, 0.0464
Reflect. with [I ₀ >2 σ (I ₀)]	1495	5513	6623
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	0.712/ -0.605	0.821/ -0.596	0.506/ -0.802
CCDC	941152		977662

Verbindung	68	69	70
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₇ BF ₃ O ₅ P ₂ Rh	C ₃₁ H ₅₀ BO ₃ P ₂ Rh	C ₃₇ H ₅₇ BNO ₂ P ₂ Rh
Formula weight	696.32	646.37	723.50
Crystal size (mm ³)	0.40 x 0.28 x 0.10	0.26 x 0.13 x 0.11	0.36 x 0.12 x 0.03
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	10.4240(5)	24.5391(5)	19.0638(3)
<i>b</i> (Å)	29.0136(13)	10.0402(2)	20.0967(4)
<i>c</i> (Å)	13.0004(6)	13.0353(3)	20.5505(4)
α (°)			
β (°)	124.428(3)		107.6360(10)
γ (°)			
<i>V</i> (Å ³)	3243.1(3)	3211.60(12)	7503.3(2)
<i>Z</i>	4	4	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.426	1.337	1.281
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.677	0.660	0.572
θ range (°)	2.36 - 26.76	2.03 - 28.32	4.63 - 26.85
Reflections collected	23758	29371	91569
Independent reflections	6630	7952	15810
<i>R</i> _{int}	0.0872	0.0681	0.0527
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.017	0.836	1.039
Completeness to max. θ	97.1 %	99.5 %	98.0 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ on all data	0.0679, 0.1089	0.0424, 0.0630	0.0501, 0.0850
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	0.0479, 0.1021	0.0307, 0.0611	0.0352, 0.0808
Reflect. with [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	5171	6246	12772
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	0.864/ -1.556	0.564/ -0.843	0.798/ -1.178
CCDC	977663	977664	977665

Verbindung	71	76	78
Empirical formula	C ₃₇ H ₅₅ BNO ₂ P ₂ Rh	C ₄₀ H ₇₅ BNO ₂ P ₃ Rh	C ₃₂ H ₅₄ BO ₂ P ₂ Rh
Formula weight	721.48	808.64	646.41
Crystal size (mm ³)	0.20 x 0.14 x 0.06	0.48 x 0.29 x 0.19	0.35 x 0.16 x 0.02
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 2 ₁
a (Å)	15.1541(5)	42.3611(15)	12.5378(6)
b (Å)	13.2907(5)	10.5311(2)	10.4406(4)
c (Å)	18.0052(6)	23.6156(8)	13.3076(6)
α (°)			
β (°)	95.441(2)	120.338(3)	102.464(2)
γ (°)			
V (Å ³)	3610.1(2)	9092.5(5)	1700.94(13)
Z	4	8	2
Calculated density (Mg/m ³)	1.327	1.181	1.262
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.594	0.512	0.621
θ range (°)	3.27 - 29.23	4.67 - 26.00	2.502 - 27.906
Reflections collected	35936	46376	21125
Independent reflections	9707	8863	7505
R _{int}	0.0961	0.0994	0.0299
Goodness-of-fit on F ²	0.943	1.059	1.033
Completeness to max. θ	98.9 %	99.4 %	99.8 %
R ₁ , ω R ₂ on all data	0.0840, 0.0777	0.0692, 0.1630	0.0320, 0.0720
R ₁ , ω R ₂ [<i>I</i> ₀ >2 σ (<i>I</i> ₀)]	0.0462, 0.0700	0.0567, 0.1529	0.0292, 0.0705
Reflect. with [<i>I</i> ₀ >2 σ (<i>I</i> ₀)]	6766	7295	7171
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	0.716/ -0.684	1.021/ -2.857	1.488/ -0.332
CCDC	977666	977667	

Verbindung	79	81 · HOBpin	83
Empirical formula	C ₂₅ H ₄₇ BNO ₃ P ₂ Rh	C ₁₉ H ₄₂ BO ₄ P ₂ Rh, C ₆ H ₁₃ BO ₃	C ₇₄ H ₁₇₆ B ₄ O ₈ P ₈ Rh ₄ S ₄ C ₇ H ₁₃
Formula weight	585.30	654.16	2114.14
Crystal size (mm ³)	0.21 x 0.17 x 0.05	0.46 x 0.18 x 0.12	0.2 x 0.1 x 0.08
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.0037(11)	10.9348(7)	40.160(3)
<i>b</i> (Å)	11.2268(13)	25.1626(17)	15.9681(11)
<i>c</i> (Å)	15.1421(16)	12.1658(8)	20.1668(13)
α (°)	83.982(5)		
β (°)	80.950(4)	93.209(2)	118.3330(18)
γ (°)	82.455(5)		
<i>V</i> (Å ³)	1492.9(3)	3342.1(4)	11383.2(13)
<i>Z</i>	2	4	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.302	1.300	1.234
μ (Mo-K α) (mm ⁻¹)	0.703	0.643	0.798
θ range (°)	2.31 - 26.44	2.33 - 25.41	2.30 - 26.48
Reflections collected	30204	92665	99844
Independent reflections	12047	6154	11747
<i>R</i> _{int}	0.0605	0.0401	0.1069
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016	1.052	0.929
Completeness to max. θ	99.4 %	99.7 %	99.7 %
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ on all data	0.0669, 0.1218	0.0243, 0.0606	0.0689, 0.1728
<i>R</i> ₁ , ω <i>R</i> ₂ [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	0.0490, 0.1114	0.0232, 0.0597	0.1306, 0.2159
Reflect. with [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	10115	5917	
Largest diff. peak, hole (eÅ ⁻³)	1.323/ -1.141	0.475/ -0.543	1.833/ -1.127
CCDC			

Verbindung	51	[Rh(I)(PEt ₃) ₃]	[Rh(I)(Bcat) ₂ (PEt ₃) ₂]
Empirical formula	C ₁₈ H ₄₅ ClP ₃ Rh	C ₁₈ H ₄₅ IP ₃ Rh	C ₂₄ H ₃₈ B ₂ IO ₄ P ₂ Rh
Formula weight	492.81	584.26	703.91
Crystal size (mm ³)	0.28 x 0.23 x 0.13	0.33 x 0.27 x 0.19	0.16 x 0.16 x 0.11
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	Cc	P2 ₁	P2 ₁ /c
a (Å)	18.617(4)	10.2847(3)	23.9866(5)
b (Å)	10.786(2)	17.0870(3)	10.4296(3)
c (Å)	14.522(3)	14.1716(4)	23.1109(5)
α (°)			
β (°)	122.28(3)	90.394(2)	103.154(2)
γ (°)			
V (Å ³)	2465.3(12)	2490.38(11)	5630.0(2)
Z	4	4	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.328	1.558	1.661
μ (Mo-K _α) (mm ⁻¹)	0.995	2.118	1.845
θ range (°)	3.20 - 29.56	3.41 - 29.57	1.94 - 29.23
Reflections collected	53772	60781	92901
Independent reflections	6642	11191	15172
R _{int}	0.0714	0.0752	0.1197
Goodness-of-fit on F ²	1.061	0.935	0.990
Completeness to max. θ	99.6 %	99.8 %	99.1 %
R ₁ , ωR ₂ on all data	0.0498, 0.1248	0.0398, 0.0794	0.0614, 0.0859
R ₁ , ωR ₂ [I ₀ >2σ(I ₀)]	0.0478, 0.1227	0.0329, 0.0778	0.0380, 0.0793
Reflect. with [I ₀ >2σ(I ₀)]	6353	9248	11281
Largest diff. Peak, hole (eÅ ⁻³)	1.099/ -1.240	0.752/ -0.752	2.223/ -1.554
CCDC			

6.3 ERKLÄRUNG ÜBER DIE EINGESETZTEN HILFSMITTEL

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig erarbeitet und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Berlin, den 25. November 2014